



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379432 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 200780001847. X

(22) 申请日 2007. 01. 02

(30) 优先权数据

102006000783. 2 2006. 01. 04 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/000009 2007. 01. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/077207 EN 2007. 07. 12

(73) 专利权人 柯达图形通信有限责任公司

地址 德国奥斯特罗德

(72) 发明人 H·鲍曼 B·斯特勒梅尔

U·德瓦斯 U·米勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 段家荣

(51) Int. Cl.

G03F 7/027(2006. 01)

B41C 1/10(2006. 01)

B41M 5/40(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004/049068 A1, 2004. 06. 10, 全文.

WO 2004/049069 A1, 2004. 06. 10, 全文.

CN 1347929 A, 2002. 05. 08, 全文.

EP 0961171 A1, 1999. 12. 01, 全文.

CN 1223727 A, 1999. 07. 21, 全文.

CN 1221130 A, 1999. 06. 30, 全文.

EP 0582753 B1, 1995. 12. 20, 全文.

审查员 李珍珍

权利要求书 6 页 说明书 35 页

(54) 发明名称

适于平版印刷印版的感光聚合物组合物

(57) 摘要

一种辐射敏感元件,所述元件包括底材和辐射敏感涂层,所述辐射敏感涂层包含(a)至少一种选自光引发剂和敏化剂/共引发剂体系的组分,它吸收波长范围为250-1,200nm的辐射;(b)至少一种由GPC测定的平均分子量在3,500-9,000范围内的可自由基聚合的低聚物A,它通过使三异氰酸酯与(i)至少一种具有两个游离OH基团和至少一个(甲基)丙烯酸类基团的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体和(ii)至少一种分子内包含一个OH基、至少一个(甲基)丙烯酸类基团和至少一个聚(环氧烷)链的化合物反应来得到,其中基于具有OH官能团的(甲基)丙烯酸类化合物的总量计算,(甲基)丙烯酸类单体(i)的存在量为2-20%摩尔。

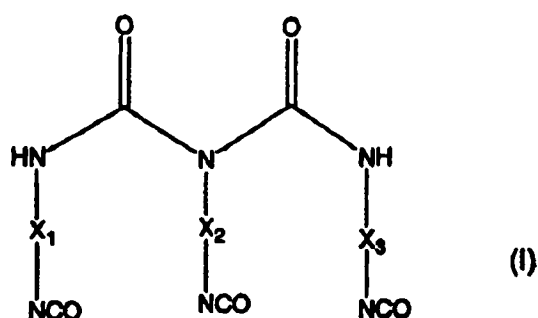
1. 一种阴图制版辐射敏感元件,所述元件包括

底材和

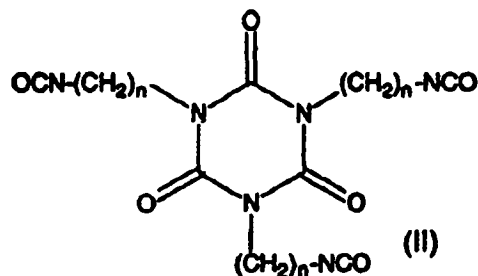
辐射敏感涂层,所述辐射敏感涂层包含

(a) 至少一种选自光引发剂和敏化剂 / 共引发剂体系的组分,它吸收波长范围为 250-1,200nm 的辐射;

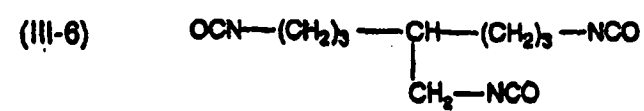
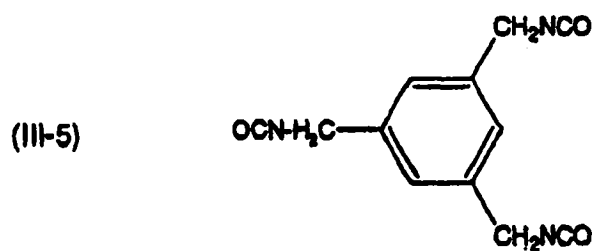
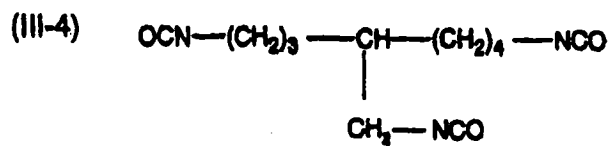
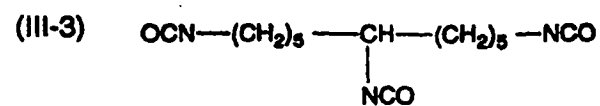
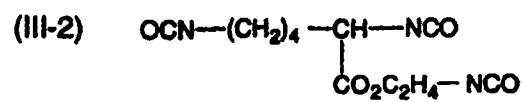
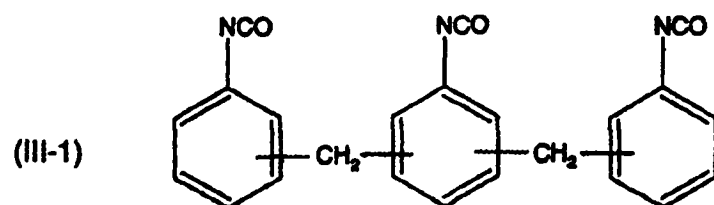
(b) 至少一种由 GPC 测定的平均分子量在 3,500-9,000 范围内的可自由基聚合的低聚物 A,它通过使三异氰酸酯与 (i) 至少一种具有两个游离 OH 基团和至少一个 (甲基) 丙烯酸类基团的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体和 (ii) 至少一种分子内包含一个 OH 基、至少一个 (甲基) 丙烯酸类基团和至少一个聚环氧烷链的化合物反应来得到,其中基于具有 OH 官能团的 (甲基) 丙烯酸类化合物的总量计算, (甲基) 丙烯酸类单体 (i) 的存在量为 2-20% 摩尔,其中所述三异氰酸酯选自下式 (I)、(II) 和 (III-1)-(III-7) 的三异氰酸酯

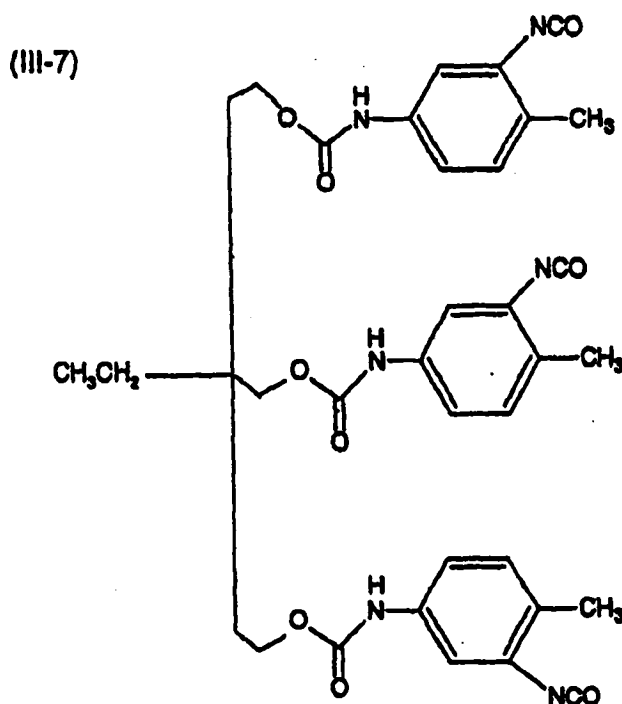


其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自脂族或环脂族 C_4 - C_{12} 间隔基、芳脂族 C_8 - C_{12} 间隔基和芳族 C_6 - C_{10} 间隔基;



其中 n 为 1-10 的整数;





2. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述三异氰酸酯还与 (iii) 至少一种包含一个游离 OH 基团和至少一个 (甲基) 丙烯酸类基团但无聚环氧烷链的丙烯酸类或甲基丙酸类单体反应。

3. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述三异氰酸酯为式 (I) 的三异氰酸酯,其中 $X_1 = X_2 = X_3$ 。

4. 权利要求 3 的辐射敏感元件,其中 $X_1 = X_2 = X_3 = 1,6\text{-}$ 亚己基。

5. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述聚环氧烷链为聚合度为至少 3 的聚环氧乙烷或聚环氧丙烷链。

6. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中具有两个游离 OH 基团和至少一个 (甲基) 丙烯酸类基团的 (甲基) 丙烯酸类单体 (i) 选自季戊四醇二 (甲基) 丙烯酸酯、甘油单 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基乙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丁烷单 (甲基) 丙烯酸酯、山梨醇四 (甲基) 丙烯酸酯及其混合物。

7. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述化合物 (ii) 选自聚环氧乙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、聚环氧丙烷单 (甲基) 丙烯酸酯、用 (甲基) 丙烯酸在一端酯化的环氧丙烷和环氧乙烷的统计共聚物或嵌段共聚物、用 (甲基) 丙烯酸双酯化的乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油及其混合物。

8. 权利要求 2 的辐射敏感元件,其中所述化合物 (iii) 选自季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、甘油二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基乙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丁烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丁烷二 (甲基) 丙烯酸酯、山梨醇五 (甲基) 丙烯酸酯及其混合物。

9. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述辐射敏感涂层还包含至少一种选自连接料、热聚合抑制剂、着色剂、增塑剂、链转移剂、隐色染料、无机填料和表面活性剂的其他组分。

10. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述辐射敏感涂层还包含三羟基化合物的三 (甲

基)丙烯酸酯。

11. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中组分 (a) 吸收波长范围为 250-750nm 的辐射。

12. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中组分 (a) 吸收波长范围为大于 750-1,200nm 的辐射。

13. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中在所述辐射敏感涂层上提供不透氧覆盖层。

14. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中所述底材为铝箔或板。

15. 权利要求 1 的辐射敏感元件,其中在涂覆之前,所述底材已经受至少一种选自糙化、阳极化和亲水化的处理。

16. 一种制备成像元件的方法,所述方法包括

(a) 按图像将权利要求 1-15 中任一项的辐射敏感元件暴露于一定波长的辐射,该波长适应所述元件的辐射敏感涂层中存在的光引发剂或敏化剂;和

(b) 移除非暴露区域。

17. 权利要求 16 的方法,其中将在步骤 (a) 中得到的按图像暴露的元件在步骤 (b) 之前加热。

18. 权利要求 16 的方法,其中将在步骤 (b) 中得到的成像元件加热和 / 或使它经受整体暴露。

19. 权利要求 16 的方法,其中将显影剂的碱性水溶液用于步骤 (b) 中。

20. 权利要求 16 的方法,其中步骤 (b) 在机进行且所述非暴露区域通过印刷油墨或润版溶液或两者移除。

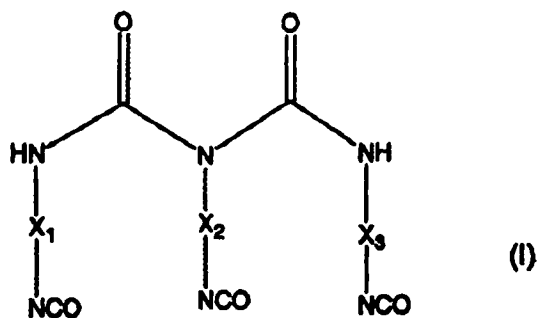
21. 一种辐射敏感组合物,所述组合物包含

(a) 至少一种选自光引发剂和敏化剂 / 共引发剂体系的组分,它吸收波长范围为 250-1,200nm 的辐射;

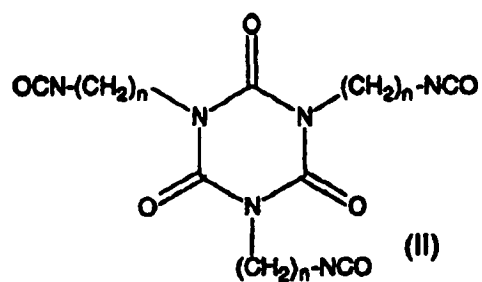
(b) 至少一种由 GPC 测定的平均分子量在 3,500-9,000 范围内的可自由基聚合的低聚物 A,它通过使三异氰酸酯与 (i) 至少一种具有两个游离 OH 基团和至少一个 (甲基)丙烯酸类基团的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体和 (ii) 至少一种分子内包含一个游离 OH 基团、至少一个 (甲基)丙烯酸类基团和至少一个聚环氧烷链的化合物反应来得到,其中基于具有 OH 官能团的 (甲基)丙烯酸类化合物的总量计算, (甲基)丙烯酸类单体 (i) 的存在量为 2-20% 摩尔;和

(c) 溶剂或溶剂混合物,

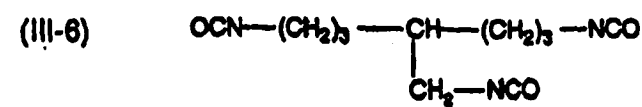
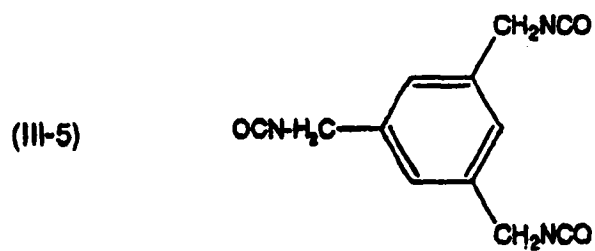
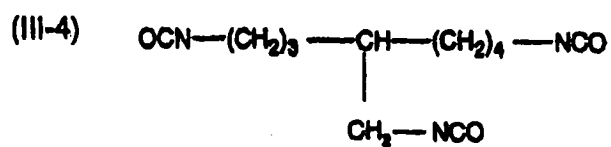
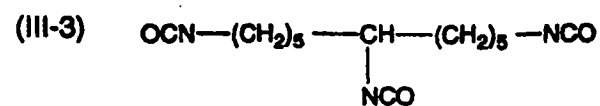
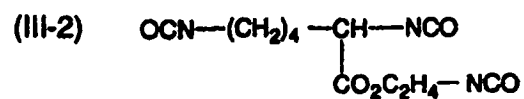
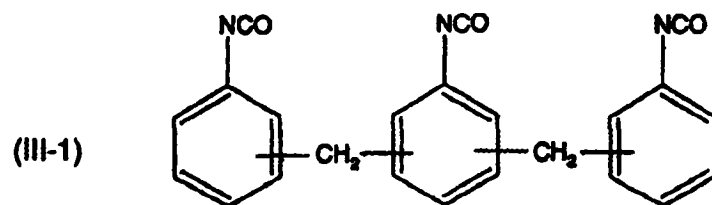
其中所述三异氰酸酯选自下式 (I)、(II) 和 (III-1)-(III-7) 的三异氰酸酯

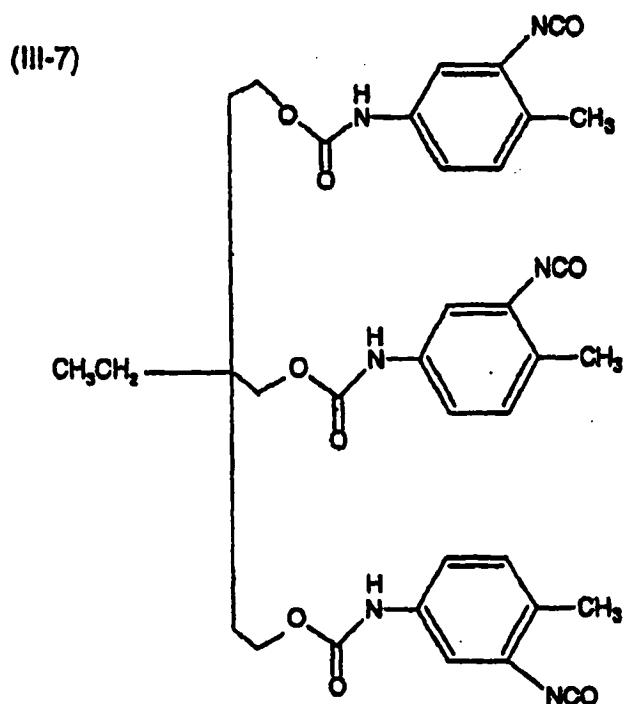


其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自脂族或环脂族 C_4 - C_{12} 间隔基、芳脂族 C_8 - C_{12} 间隔基和芳族 C_6 - C_{10} 间隔基;



其中 n 为 1-10 的整数；





22. 权利要求 21 的辐射敏感组合物,所述组合物还包含至少一种选自连接料、热聚合抑制剂、着色剂、增塑剂、链转移剂、隐色染料、无机填料和表面活性剂的其他组分。

23. 权利要求 21 的辐射敏感组合物用于制备辐射敏感元件的用途。

24. 一种制备权利要求 1-15 中任一项的辐射敏感元件的方法,所述方法包括:

- (a) 将权利要求 21 的辐射敏感组合物施用到预处理或未处理的底材上;
- (b) 干燥。

25. 权利要求 24 的方法,其中在步骤 (b) 之后施用不透氧覆盖层。

适于平版印刷印版的感光聚合物组合物

[0001] 本发明涉及辐射敏感元件,特别是阴图制版辐射敏感元件,它的涂层包含由三异氰酸酯和(甲基)丙烯酸类单体制备的低聚物。本发明还涉及制备这类元件的方法、适于制备这类元件的辐射敏感组合物以及由这类辐射敏感元件制备成像元件的方法。

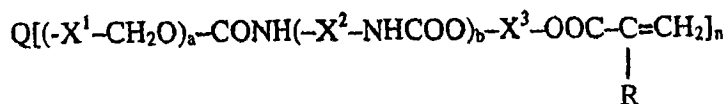
[0002] 平版印刷技术领域是基于油水不溶混性,其中油性物质或印刷油墨优选由图像区域接受,水或润版液优选由非图像区域接受。当将适当制备的表面用水润湿且施用印刷油墨时,背景即非图像区域接受水并排斥印刷油墨,而图像区域接受印刷油墨并排斥水。随后使图像区域中的印刷油墨转移到图像将在其上形成的材料如纸张、织物等的表面上。然而,一般来说,首先使印刷油墨转移到被称为橡皮布的中间材料上,随后继而将印刷油墨转移到图像将在其上形成的材料的表面上;这种技术被称为平版胶印术。

[0003] 一种经常使用的平版印刷印版前体包括施用到基于铝的底材上的感光涂层。这种涂层可对辐射作出反应以使得暴露部分变得可溶,从而在显影过程期间被移除。这类印版被称为阳图制版印版。另一方面,如果涂层的暴露部分因辐射而硬化,则印版被称为阴图制版印版。在两种情况下,剩余图像区域接受印刷油墨(即为亲油性),非图像区域(背景)接受水(即为亲水性)。图像区域与非图像区域之间的不同在暴露期间出现,为此在真空下使胶片附于印版前体上以保证良好接触。随后通过辐射源使印版暴露。当使用阳图印版时,对应于印版上的图像的胶片区域不透明,使得光不到达印版,而对应于非图像区域的胶片区域透明并让光穿过涂层,涂层的溶解性增大。在阴图印版的情况下,发生相反情形:对应于印版上图像的胶片区域透明,而非图像区域不透明。在透明胶片区域下的涂层由于入射光而硬化,而未受入射光影响的区域在显影期间被移除。阴图制版印版的光硬化表面因此为亲油性的且接受印刷油墨,而曾涂覆有被显影剂移除的涂层的非图像区域不敏感且因此为亲水性的。

[0004] 多年来,感光混合物已用于可光聚合组合物中用以生产用于印刷电路和印版的感光材料,如焊剂掩模。然而,改进的敏感性(特别在可见光谱范围内)为新近和高级应用(例如通过激光暴露)所需,由此可缩短暴露时间。从经济的角度来看,同样重要的是能使用比高强度激光价格更低廉且更可靠的低强度激光。因此,一段时间以来已进行尝试来增加用于可光聚合组合物中的感光混合物的敏感性。

[0005] EP-A2-0355387 描述了一种可光聚合混合物,它包含下式的丙烯酸或烷基丙烯酸酯

[0006]

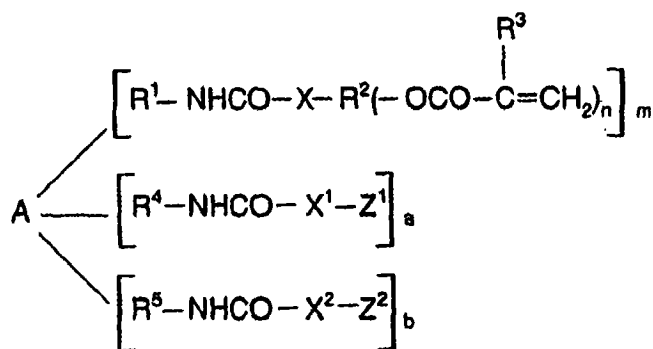


[0007] 聚合物连接料、光还原性染料、三卤甲基化合物和选自吡啶、吩嗪和喹啉化合物的光引发剂。然而,上述酯导致在显影剂浴中形成残渣。

[0008] DE 2361041A1、EP-A1-0582753 和 JP 2001-117217 描述了包含具有氨基甲酸酯基团和烯属不饱和基团的单体的可光聚合涂层。然而,已经发现这类涂层很难在老化状况下显影。

[0009] WO 94/17452 描述了在底材上具有感光层的元件,所述层包含下式的单体:

[0010]



[0011] 然而,这些单体的光反应性不足,且这些元件的可显影性也不能令人满意。

[0012] 美国专利 3,856,830、4,999,271 和 6,207,347B1 还描述了烯属不饱和氨基甲酸酯单体。虽然用这些单体制成的可光聚合涂层展现良好的敏感性,但这需要进一步改进。

[0013] EP-A2-0424750 描述烯属不饱和表面活性氨基甲酸酯衍生物,它通过使单异氰酸酯与羟基聚氧亚烷基氧羰基烯或 N-(羟基聚氧亚烷基)烯羧酰胺反应生成。如果这些氨基甲酸酯衍生物用于制备辐射敏感元件,则所得敏感性会不足。

[0014] 本发明的目标是提供与现有技术中已知的辐射敏感元件相比表现出改进的性质的新辐射敏感元件,特别是高度光敏感性、高度热稳定性和高分辨率以及良好的储存稳定性,且在印版的情况下,在印刷机上的高运转周期;此外这些新辐射敏感元件能快速显影且在显影剂槽中无或有极少易于移除的残渣将形成。

[0015] 这个目标通过提供一种辐射敏感元件实现,所述辐射敏感元件包括

[0016] 底材和

[0017] 辐射敏感涂层,所述辐射敏感涂层包含

[0018] (a) 至少一种选自光引发剂和敏化剂/共引发剂体系的组分,它吸收波长范围为 250-1,200nm 的辐射;

[0019] (b) 至少一种由 GPC 测定的平均分子量在 3,500-9,000 范围内的可自由基聚合的低聚物 A,它通过使三异氰酸酯与 (i) 至少一种具有两个游离 OH 基团和至少一个(甲基)丙烯酸类基团的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体和 (ii) 至少一种分子内包含一个 OH 基、至少一个(甲基)丙烯酸类基团和至少一个聚(环氧烷)链的化合物反应来得到,其中基于具有 OH 官能团的(甲基)丙烯酸类化合物的总量计算,(甲基)丙烯酸类单体 (i) 的存在量为 2-20% 摩尔。

[0020] 除非另作定义,否则本发明中所用的术语“烷基和亚烷基”是指直链、支链或环状烷基或亚烷基。这些基团可任选包含一个或多个选自卤原子(氟、氯、溴、碘)、C₁-C₁₂ 烷氧基、

[0021] $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}'' \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}'' \end{array}$ 和 $-\text{O}-\text{R}''$ (其中 R'' 为 C₁-C₁₈ 烷基)的取代基。

[0022] 除非另作定义,否则本发明中所用的术语“芳基或亚芳基”是指具有一个环或多个稠环的芳族碳环一价或二价基团,它可任选包含一个或多个选自卤原子(氟、氯、溴、碘)、C₁-C₁₂ 烷氧基、

[0023]
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}'' \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}'' \end{array} \text{ 和 } -\text{O}-\text{R}'' \text{ (其中 } \text{R}'' \text{ 为 } \text{C}_1\text{-C}_{18} \text{ 烷基) 的取代基。}$$

[0024] 除非另作定义, 否则本发明中所用的术语“杂环基团”是指饱和或不饱和(非芳族)环状基团, 其中一个或多个环碳原子被选自 O、S、Se、Te 和 N(优选为 O、S 和 N)的杂原子置换, 优选置换一个或两个碳原子。所述基团优选为 5 或 6 元杂环基团。杂环基团可任选包含一个或多个取代基(键合到 C 原子和/或 N 原子上)。杂环基团优选未被取代或包含一个取代基。这些任选的取代基优选选自卤原子、烷基、CN、NO₂、NR^{IV}₂、OR^{IV} 和 SR^{IV}, 其中 R^{IV} 各自独立地选自氢和烷基。杂环基团的实例包括哌啶基、哌嗪基、四氢喹啉基、吡咯烷基、四氢化糠基、四氢吡喃基、吗啉基和四氢噻吩基。

[0025] 除非另作定义, 否则本发明中所用的术语“杂芳族基团”是指芳基, 其中一个或多个环碳原子被选自 O、S、Se、Te 和 N(优选为 O、S 和 N 的杂原子)置换, 优选置换一个、两个或三个碳原子。杂芳族基团可任选包含一个或多个优选选自卤原子、烷基、CN、NR^{IV}₂、COOR^{IV}、OR^{IV} 和 SR^{IV}(特别优选烷基、OR^{IV} 和 SR^{IV})的取代基, 其中 R^{IV} 各自独立地选自氢和烷基。所述取代基可键合到 C 原子和/或 N 原子上。杂芳族基团的实例包括咪唑基、1,2,4-三唑基、吡唑基、噻唑基、吡啶基、喹啉基、嘧啶基、1,3,5-噻二唑基、1,3,5-噁二唑基、1,3,5-三嗪基、苯并咪唑基、吡啶基、呋喃基和噻吩基。

[0026] 术语“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸”分别指“甲基丙烯酸酯”与“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸”与“丙烯酸”。

[0027] 低聚物 A

[0028] 可自由基聚合的低聚物 A 为辐射敏感涂层的基本组分。低聚物 A 包含丙烯酸酯基团(acrylate group)、甲基丙烯酸酯基团(methacrylate group)或两者, 且由凝胶渗透色谱法(GPC)对照聚苯乙烯标准物测定, 它的重均分子量为 3,500-9,000。

[0029] 低聚物 A 通过使三异氰酸酯(优选式(I)、(II)或(III-1)-(III-7)的三异氰酸酯与(i)至少一种具有两个游离 OH 基团的(甲基)丙烯酸类单体、(ii)至少一种具有一个游离 OH 基团和聚(环氧烷)链的(甲基)丙烯酸类化合物和任选的(iii)至少一种具有一个游离 OH 基团但无聚(环氧烷)链的(甲基)丙烯酸类单体反应来制备; 基于具有 OH 官能团的(甲基)丙烯酸类化合物的总量计算, (甲基)丙烯酸类单体(i)的量为 2-20% 摩尔。使末端异氰酸基与(甲基)丙烯酸类化合物的游离 OH 基团反应。

[0030] 所述反应可分步进行(即, 使各(甲基)丙烯酸类化合物逐个与三异氰酸酯反应)或同时进行(即, 使各(甲基)丙烯酸类化合物全都同时与三异氰酸酯反应)。优选通过首先使具有两个游离 OH 基团的(甲基)丙烯酸类单体反应来使反应分步进行。

[0031] 反应通常在非质子溶剂(如苯、甲苯、二甲苯、酮(例如甲基乙基酮)或酯(例如乙酸丁酯))中在催化剂(例如叔胺或有机锡(如二月桂酸二丁锡和二月桂酸二辛锡))和防止热聚合的抑制剂存在下在室温与约 80°C 之间的温度下进行。

[0032] 制备低聚物 A 的细节可例如自 DE-A-2,361,041 推断。可能存在的未反应的异氰酸基通过与醇反应来猝灭。

[0033] 辐射敏感涂层可包含一类或多类低聚物 A。

[0034] 辐射敏感涂层中低聚物 A 的量(或如果使用不同的低聚物 A, 则为总量)不受特定限制, 然而, 基于干层重量计算, 低聚物 A 的存在量优选为 10-90% 重量(特别优选 10-70%

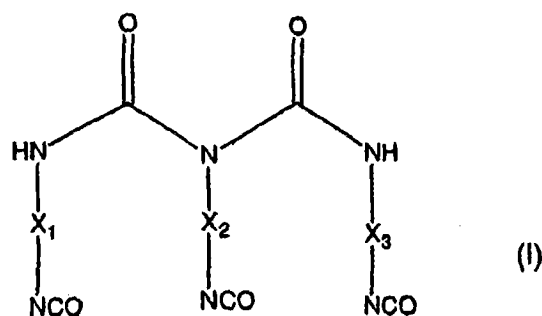
重量)。

[0035] 三异氰酸酯

[0036] 用于制备低聚物 A 的三异氰酸酯优选选自式 (I)、(II) 和 (III-1)-(III-7) 的三异氰酸酯。

[0037] 式 (I) 的三异氰酸酯具有缩二脲结构

[0038]



[0039] 其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自脂族或环脂族 C_4 - C_{12} 间隔基、芳脂族 C_8 - C_{12} 间隔基和芳族 C_6 - C_{10} 间隔基, 优选为脂族和环脂族 C_4 - C_{12} 间隔基。

[0040] 优选 $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{X}_3$ 。

[0041] 特别优选 $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{X}_3 = 1,6$ -亚己基。

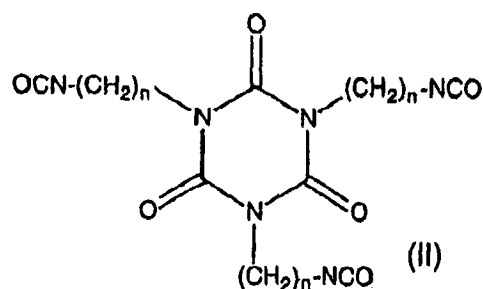
[0042] 三异氰酸酯 (I) 的基本缩二脲结构可通过使至少一种式

[0043] $\text{O} = \text{C} = \text{N}-\text{X}-\text{N} = \text{C} = \text{O}$

[0044] (其中 X 如 X^1 、 X^2 和 X^3 所定义) 的二异氰酸酯与适当选择量的水 (通常 3 摩尔二异氰酸酯与 1 摩尔水) 反应来制备 (还参见, 例如 DE-B-1, 101, 394 和 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [methods in organic chemistry (有机化学方法)], 第 4 版 (1963), 第 14/2 卷, 第 69 页及以后页)。反应优选在无溶剂的情况下进行。

[0045] 式 (II) 的三异氰酸酯具有氰尿酸核

[0046]

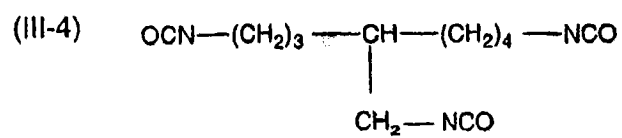
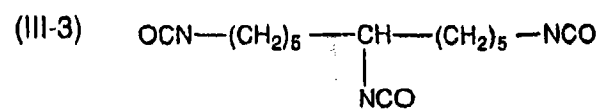
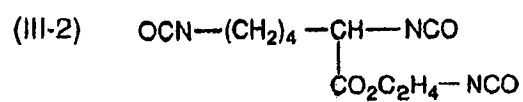
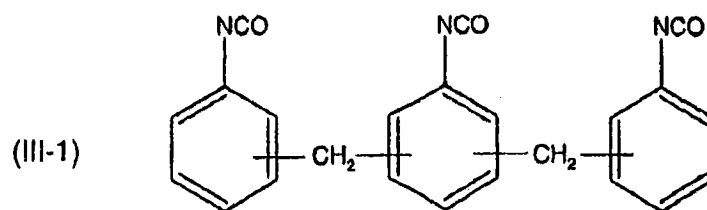


[0047] 其中 n 各自独立地为 1-10 的整数, 优选为 2-8, 且特别优选为 6; 优选式 (II) 中的所有变量 n 相同。

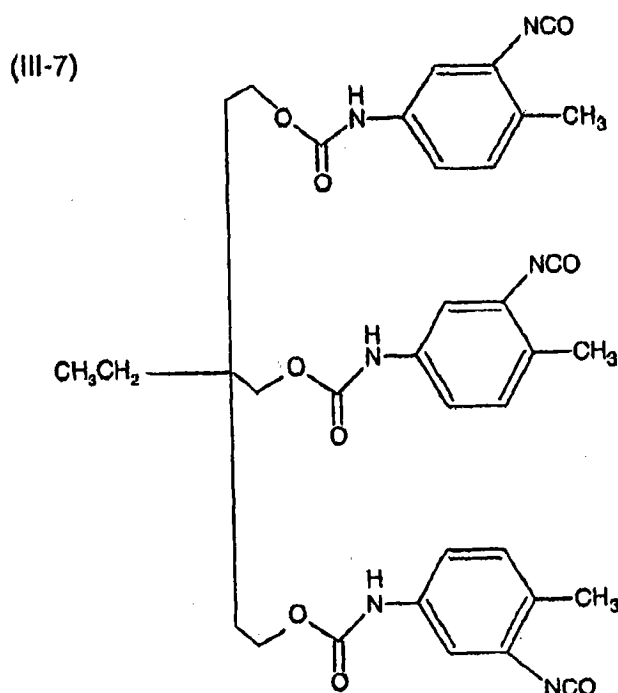
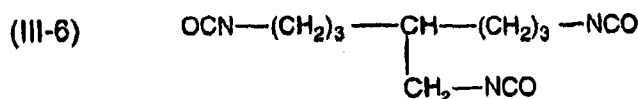
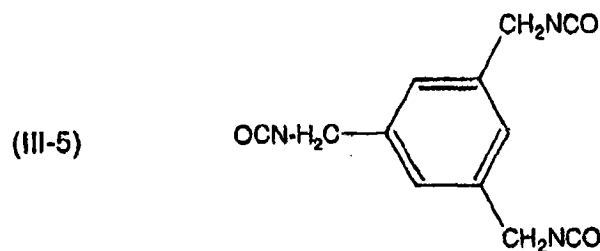
[0048] 式 (II) 的三异氰酸酯可根据通用方法来制备, 特别是所有变量 n 都相同的式 (II) 的三异氰酸酯也可购得。

[0049] 三异氰酸酯 (III) 为式 (III-1)-(III-7) 的芳族或脂族三异氰酸酯

[0050]



[0051]



[0052] 式 (III-1)-(III-7) 的三异氰酸酯可根据通用方法制备,但它们也可购得。

[0053] 根据一个优选的实施方案,使用式 (I) 的三异氰酸酯,其中 $X_1 = X_2 = X_3 = 1,6$ -亚己基。

[0054] 具有游离 OH 基团的 (甲基) 丙烯酸类化合物

[0055] 三元或多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的所有部分酯 (它们仍具有两个游离 OH 基团) 可例如用作具有两个 OH 基和至少一个 (甲基) 丙烯酸类基团的 (甲基) 丙烯酸类单体 (i)。

[0056] 合适的实例包括

[0057] - 季戊四醇二 (甲基) 丙烯酸酯

[0058] - 甘油单 (甲基) 丙烯酸酯

[0059] - 三羟甲基丙烷单 (甲基) 丙烯酸酯

[0060] - 三羟甲基乙烷单 (甲基) 丙烯酸酯

[0061] - 三羟甲基丁烷单 (甲基) 丙烯酸酯

[0062] - 山梨醇四（甲基）丙烯酸酯

[0063] - 双酚 A-二缩水甘油基醚和（甲基）丙烯酸的反应产物。

[0064] 具有聚（环氧烷）链的二元或多元醇与（甲基）丙烯酸的部分酯（它们仍具有一个游离 OH 基团）可例如用作具有一个 OH 基和聚（环氧烷）链的（甲基）丙烯酸类化合物（ii）。所述聚（环氧烷）链优选为氧化（C₂-C₈ 亚烷基）链，其中亚烷基部分可具有直链或支链，特别优选聚环氧乙烷和聚环氧丙烷链，优选聚合度为至少 3 且优选不超过 20。合适的实例包括：

[0065] - 聚（环氧乙烷）单（甲基）丙烯酸酯

[0066] - 聚（环氧丙烷）单（甲基）丙烯酸酯

[0067] - 其一端用（甲基）丙烯酸酯化的环氧丙烷和环氧乙烷无规共聚物或嵌段共聚物，

[0068] - 用（甲基）丙烯酸双酯化的乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油。

[0069] 二元或多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的所有部分酯（其仍具有一个游离 OH 基团）可例如用作无聚（环氧烷）链并具有至少一个（甲基）丙烯酸类基团和仅一个 OH 基的任选的（甲基）丙烯酸类单体（iii）。

[0070] 合适的实例包括：

[0071] - 季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯

[0072] - 甘油二（甲基）丙烯酸酯

[0073] - 三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯

[0074] - 三羟甲基乙烷二（甲基）丙烯酸酯

[0075] - 三羟甲基丁烷二（甲基）丙烯酸酯

[0076] - 三羟甲基丁烷二（甲基）丙烯酸酯

[0077] - 山梨醇五（甲基）丙烯酸酯。

[0078] 任选还可使用用（甲基）丙烯酸单酯化的乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油。

[0079] 出于成本原因，可考虑使用（甲基）丙烯酸酯的工业混合物作为组分（i）；它的实例包括

[0080] - 甘油二（甲基）丙烯酸酯，包括最多达 15% 重量的甘油单（甲基）丙烯酸酯和此外最多达 40% 重量的甘油三（甲基）丙烯酸酯；

[0081] - 三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯，包括最多达 15% 重量的三羟甲基丙烷单（甲基）丙烯酸酯和此外最多达 40% 重量的三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯；

[0082] - 季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯，包括最多达 15% 重量的季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯和此外最多达 40% 重量的季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯。

[0083] 在上述甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中，在本发明中优选使用甲基丙烯酸酯，因为已发现它们通常产生更稳定且更具感光性的体系。

[0084] 对于制备低聚物来说，基于具有 OH 官能团的（甲基）丙烯酸类化合物的总量计算，使用 2-20% 摩尔（优选 5-15% 摩尔）具有两个 OH 基的（甲基）丙烯酸类单体（i）。

[0085] 基于具有 OH 官能团的（甲基）丙烯酸类化合物的总量计算，具有一个游离 OH 基团的（甲基）丙烯酸类化合物的量（即（甲基）丙烯酸类化合物（ii）的量或，如果存在任选的（甲基）丙烯酸类单体（iii），则（ii）和（iii）的总量）优选为 80-98% 摩尔（特别优选为 85-95% 摩尔）。

[0086] 如果(甲基)丙烯酸类化合物(ii)和(甲基)丙烯酸类单体(iii)作为具有一个OH基的(甲基)丙烯酸组分而存在,则基于(ii)和(iii)的总量计算,(ii)的存在量优选为至少10%摩尔,特别优选为20-70%摩尔。

[0087] 如果存在具有3个或更多个OH基的(甲基)丙烯酸酯,则它应占具有OH官能团的(甲基)丙烯酸酯的小于1%重量。

[0088] 吸收剂组分

[0089] 辐射敏感涂层还包含至少一种选自光引发剂和敏化剂/共引发剂体系的吸收剂组分。

[0090] 选择吸收剂组分以使它能够在稍后成像期间使用的辐射源发射的范围内显著吸收;吸收剂优选在此范围内表现出最大吸收。因此,如果辐射敏感元件例如将通过IR激光成像,则吸收剂应主要吸收约750-1,200nm范围内的辐射,且优选在此范围内表现出最大吸收。另一方面,如果成像将通过UV/VIS辐射进行,则吸收剂应主要吸收约250-750nm范围内的辐射,且优选在此范围内表现出最大吸收。合适的光引发剂和/或敏化剂为本领域技术人员所知,或它可通过简单测试(例如记录吸收光谱)根据在所要求波长范围内是否出现显著吸收而容易地确定。

[0091] 在本发明中,光引发剂为能够在暴露于辐射时吸收辐射且能够单独(即,在不加入共引发剂的情况下)形成自由基的化合物。吸收UV或VIS辐射的合适光引发剂的实例包括具有1-3个CX₃基(其中每个X独立地选自氯或溴原子且优选为氯原子)的三嗪衍生物、六芳基双咪唑化合物、苯偶姻醚、苄基缩酮、酞醚、酞酯、 α -羟基苯乙酮或 α -氨基苯乙酮、酰基膦、酰基膦氧化物、酰基膦硫化物、金属茂、过氧化物等。合适的三嗪衍生物的实例包括-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪)、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基-萘(naphtho)-1-基)-4,6-双-三氯甲基-s-三嗪和2-(4-乙氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪和2-[4-(2-乙氧基乙基)-萘-1-基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪。合适酞醚和酞酯为例如衍生自苯偶姻的酞醚和酞酯。优选的金属茂为例如具有两个5元环二烯基如环戊二烯基和一个或两个具有至少一个邻氟原子、任选还具有一个吡咯基的6元芳族基团的二茂钛;最优选的金属茂为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]合钛和二环戊二烯-双-2,4,6-三氟苯基-合钛或锆。

[0092] 在本发明中,可使用单一光引发剂或两种或多种光引发剂的混合物。

[0093] 光引发剂可单独使用或与一种或多种共引发剂组合使用;加入共引发剂可增加光引发的有效性。

[0094] 一种或多种光引发剂的量不受特定限制;然而,如果存在光引发剂,则基于干层重量计算,它的量优选为0.2-25%重量,特别优选为0.5-15%重量。

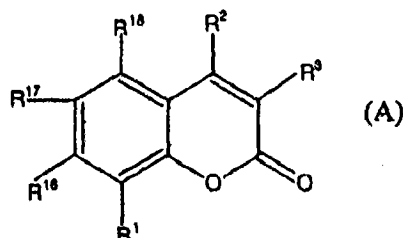
[0095] 本发明中所提到的敏化剂为在暴露于辐射时可吸收辐射,但无法单独(即,在不加入共引发剂的情况)形成自由基的化合物。

[0096] 具有光氧化性或光还原性或能够将它们的激发能转移给受体分子的所有光吸收化合物均为适用于本发明的合适敏化剂。这类染料的实例包括花青染料、部花青染料、氧杂菁(oxonol)染料、二芳基甲烷染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、香豆素衍生物、香豆素酮

(ketocoumarin) 染料、吡啶染料、吩嗪染料、喹啉染料、pyrrylium 染料或 thapyrrylium 染料、azaanulene 染料（如酞菁和卟啉）、靛类染料、蒽醌染料、聚亚芳基、聚芳基多烯、2,5-二苯基异苯并呋喃、2,5-二芳基呋喃、2,5-二芳基噻吩、2,5-二芳基吡咯、2,5-二芳基环戊二烯、聚芳基亚苯基、聚芳基-2-吡啶、羰基化合物如芳族酮或苯醌，例如二苯甲酮衍生物、米蚩酮、噻吨酮衍生物、蒽醌衍生物和茚酮衍生物。

[0097] 式 (A) 的香豆素敏化剂例如适于电磁波谱的 UV 范围

[0098]



[0099] 其中

[0100] R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 独立地选自 -H、卤原子、 C_1 - C_{20} 烷基、-OH、-O- R^4 和 -NR⁵R⁶，其中 R^4 为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{10} 芳基或 C_6 - C_{30} 芳烷基（优选为 C_1 - C_6 烷基）且 R^5 和 R^6 独立地选自氢原子和 C_1 - C_{20} 烷基，

[0101] 或 R^1 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{17} 或 R^{17} 与 R^{18} 一起形成具有选自 N 或 O 的杂原子的 5 或 6 元杂环，其在一个或两个位置与式 (I) 所示的苯环相邻，

[0102] 或 R^{16} 或 R^{17} 各自连同它的两个相邻取代基形成具有选自 N 或 O 的杂原子的 5 或 6 元杂环，其在一个或两个位置与式 (I) 所示的苯环相邻，

[0103] 其中各个形成的 5 或 6 元杂环可独立地被一个或多个 C_1 - C_6 烷基取代，

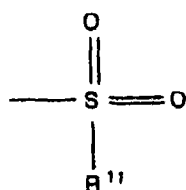
[0104] 限制条件为 R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的至少一个不为氢和 C_1 - C_{20} 烷基，

[0105] R^2 为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{10} 芳基或 C_6 - C_{30} 芳烷基且

[0106] R^3 为氢原子或选自以下基团的取代基：

[0107] -COOH、-COOR⁷、-COR⁸、-CONR⁹R¹⁰、-CN、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{30} 芳烷基、任选与苯基稠合的 5 或 6 元杂环基团、基团 -CH=CH-R¹² 和

[0108]



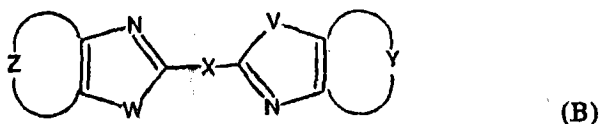
[0109] 其中 R^7 为 C_1 - C_{20} 烷基， R^8 为 C_1 - C_{20} 烷基或 5 或 6 元杂环基， R^9 和 R^{10} 独立地选自氢原子和 C_1 - C_{20} 烷基， R^{11} 为 C_1 - C_{12} 烷基或烯基、杂环非芳族环或任选具有选自 O、S 和 N 的杂原子的 C_5 - C_{20} 芳基，且 R^{12} 为 C_5 - C_{10} 芳基或 5 或 6 元杂环，任选为芳族环；

[0110] 或 R^2 与 R^3 连同它们所键合的碳原子一起形成 5 或 6 元环，任选为芳族环。

[0111] 它们更详细地描述在例如 WO 2004/049068A1 中。

[0112] 此外，式 (B) 的双噻唑衍生物和类似物适于 UV 范围

[0113]

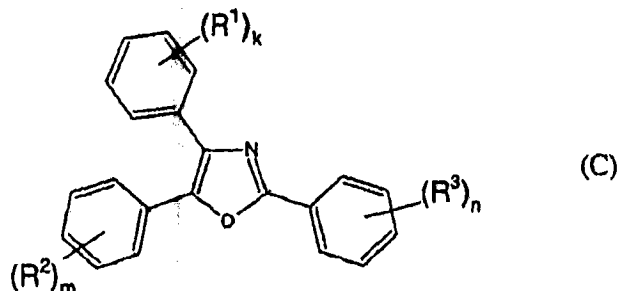


[0114] 其中 X 为包含至少一个与杂环共轭的 C-C 双键的间隔基,

[0115] Y 和 Z 独立地表示任选被取代的稠合芳族环, 且

[0116] V 和 W 独立地选自 O、S 和 NR, 其中 R 为烷基、芳基和芳烷基, 它任选可被单取代或多取代, 如 WO 2004/074929A2 中更详细地描述, 和式 (C) 的噁唑化合物

[0117]

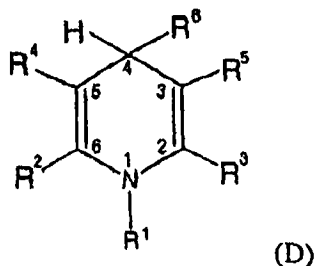


[0118] 其中 R¹、R² 和 R³ 各自独立地选自卤原子、任选被取代的烷基、任选被取代的芳基 (它还可作为稠合芳基)、任选被取代的芳烷基、基团 -NR⁴R⁵ 和基团 -OR⁶, 其中 R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢原子、烷基、芳基或芳烷基,

[0119] 其中 R⁶ 为任选被取代的烷基、芳基或芳烷基或氢原子, 且 k、m 和 n 独立地为 0 或 1-5 的整数, 如 WO 2004/074930A2 中详细描述。

[0120] 如 WO 2004/111731A1 中所述的式 (D) 的 1,4-二氢吡啶化合物为另一类适于 UV 范围的敏化剂的实例

[0121]



[0122] 其中

[0123] R¹ 选自氢原子、-C(O)OR⁷、任选被取代的烷基、任选被取代的芳基和任选被取代的芳烷基,

[0124] R² 和 R³ 独立地选自任选被取代的烷基、任选被取代的芳基、CN 和氢原子,

[0125] R⁴ 和 R⁵ 独立地选自 -C(O)OR⁷、-C(O)R⁷、-C(O)NR⁸R⁹ 和 CN,

[0126] 或 R² 与 R⁴ 一起形成任选被取代的苯环或 5-7 元碳环或杂环, 其中单元

[0127]



[0128] 处于碳环或杂环中邻近二氢吡啶环 5 位处且其中碳环或杂环任选包含其他取代基,

[0129] 或 R^2 与 R^4 以及 R^3 与 R^5 形成任选被取代的苯环或 5-7 元碳环或杂环, 其中单元
[0130]



[0131] 处于碳环或杂环中邻近二氢吡啶环 3 和 5 位处且其中碳环或杂环任选包含其他取代基,

[0132] 或 R^2/R^4 对和 R^3/R^5 对之一形成 5-7 元碳环或杂环, 其中单元

[0133]



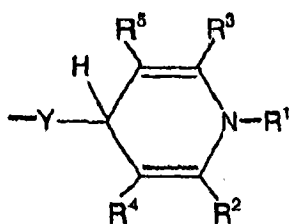
[0134] 处于碳环或杂环中邻近二氢吡啶环 5 或 3 位处且其中碳环或杂环任选包含其他取代基, 且另一对形成任选被取代的苯环,

[0135] 或 R^2 与 R^1 或 R^3 与 R^1 形成 5-7 元杂环, 它可任选包含一个或多个取代基, 且除了它与 1,4-二氢吡啶环共有的氮原子之外, 它任选还包含其他氮原子、 $-\text{NR}^{13}-$ 基团、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{O}-$,

[0136] R^{13} 选自氢原子、烷基、芳基和芳烷基,

[0137] R^6 选自任选被卤原子或 $-\text{C}(\text{O})$ 基团取代的烷基、任选被取代的芳基、任选被取代的芳烷基、任选被取代的杂环基团和基团

[0138]



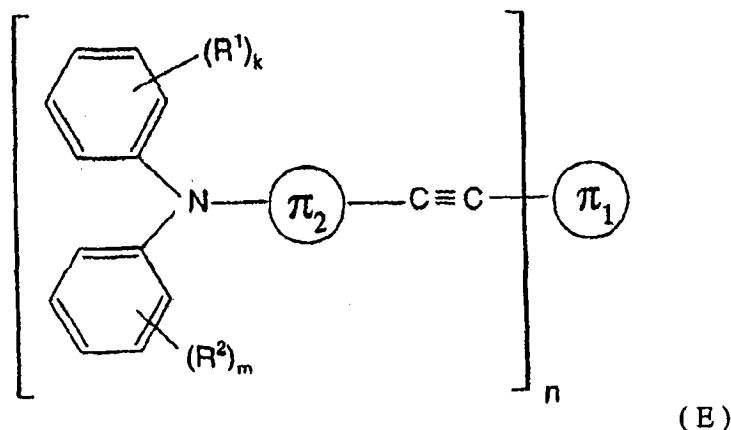
[0139] Y 为亚烷基或亚芳基,

[0140] R^7 为氢原子、芳基、芳烷基或烷基, 其中所述烷基和所述芳烷基的烷基单元任选包含一个或多个 $\text{C}-\text{C}$ 双键和 / 或 $\text{C}-\text{C}$ 三键,

[0141] 且 R^8 和 R^9 独立地选自氢原子、任选被取代的烷基、任选被取代的芳基和任选被取代的芳烷基。

[0142] 式 (E) 的敏化剂

[0143]



[0144] 其中

[0145] π_1 和各个 π_2 独立地表示芳族或杂芳族单元, R^1 和 R^2 各自独立地选自卤原子、烷基、芳基或芳烷基、基团 $-NR^4R^5$ 或基团 $-OR^6$,

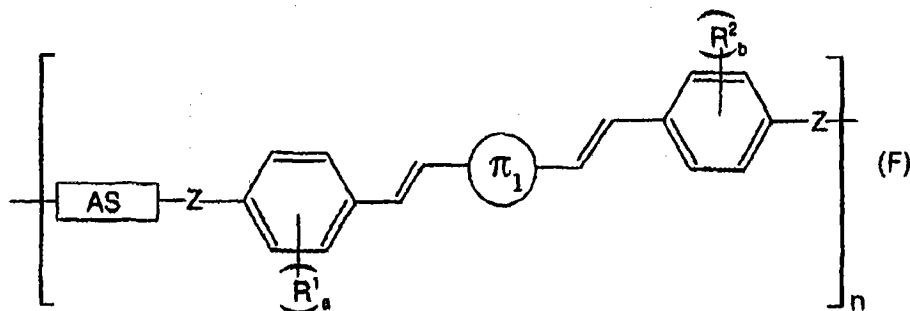
[0146] R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自烷基、芳基和芳烷基,

[0147] n 为至少 2 的整数且

[0148] k 和 m 独立地表示 0 或 1-5 的整数,

[0149] 以及式 (F) 的低聚物或聚合物

[0150]



[0151] 其中 π_1 为芳族或杂芳族单元或两者的组合, 以致共轭的 π 体系处于结构 (I) 中的两个基团 Z 之间,

[0152] Z 各自独立地表示连接间隔基 AS 和共轭体系的杂原子,

[0153] R^1 和 R^2 各自独立地选自卤原子、烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基、基团 $-NR^3R^4$ 和基团 $-OR^5$,

[0154] R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自烷基、芳基、烷基芳基和芳烷基,

[0155] a 和 b 独立地表示 0 或 1-4 的整数,

[0156] n 的值 > 1 且

[0157] AS 为脂族间隔基,

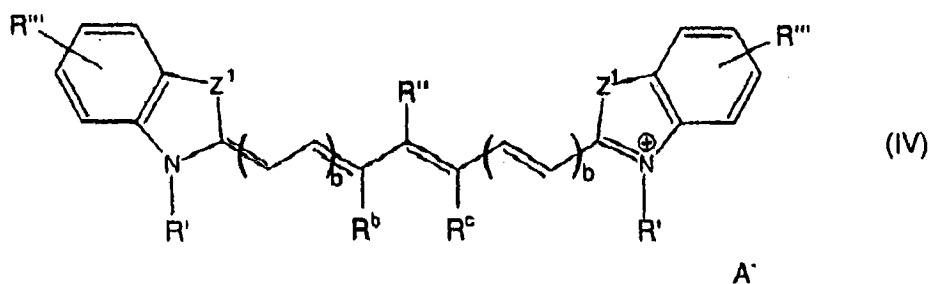
[0158] 也适于 UV 敏感元件。

[0159] 如果辐射敏感元件将暴露于 VIS 激光二极管, 则例如描述于 W003/069411A1 中的氰基吡啶酮衍生物适用作敏化剂。

[0160] 对于 IR 敏感元件来说, 敏化剂例如选自碳黑、酞花青颜料 / 染料和聚噻吩、squarylium、噻唑鎓 (thiazolium)、克酮酸酯 (croconate)、部花青、花青、中氮茚、pyrylium 或 metaldithiolin 类颜料 / 染料, 特别优选选自花青类。US-A-6, 326, 122 的表 1 中提到的化合物例如为合适的 IR 吸收剂。其他实例可见于 US-A-4, 327, 169、US-A-4, 756, 993、US-A-5, 156, 938、WO 00/29214、US-B-6, 410, 207 和 EP-A-1176007 中。

[0161] 根据一个实施方案中, 使用一种式 (IV) 花青染料:

[0162]



[0163] 其中

[0164] Z^1 各自独立地表示 S、O、 NR^a 或 $C(\text{烷基})_2$ ；

[0165] R' 各自独立地表示烷基、烷基磺酸酯基或烷基铵基；

[0166] R'' 表示卤原子、 SR^a 、 OR^a 、 SO_2R^a 或 NR^a_2 ；

[0167] $R' ''$ 各自独立地表示氢原子、烷基、 $-COOR^a$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-NR^a_2$ 或卤原子； $R' ''$ 还可为苯并稠环；

[0168] A^- 表示阴离子；

[0169] R^b 和 R^c 两者皆表示氢原子，或连同它们所键合的碳原子一起形成 5 或 6 元碳环；

[0170] R^a 表示氢原子、烷基或芳基；

[0171] b 各自独立地为 0、1、2 或 3。

[0172] 如果 R' 表示烷基磺酸酯基，则可形成内盐，因此无需阴离子 A^- 。如果 R' 表示烷基铵基，则需要第二反荷离子，它与 A^- 相同或不同。

[0173] Z^1 优选为 $C(\text{烷基})_2$ 。

[0174] R' 优选为具有 1-4 个碳原子的烷基。

[0175] R'' 优选为卤原子或 SR^a 。

[0176] $R' ''$ 优选为氢原子。

[0177] R^a 优选为任选被取代的苯基或任选被取代的杂芳族基团（例如，在 SR^a 的情况下，硫原子可成为芳族环的一部分）。

[0178] R^b 和 R^c 连同它们所键合的碳原子一起优选形成 5 或 6 元碳环。

[0179] 反荷离子 A^- 优选为氯离子、三氟甲磺酸根阴离子或甲苯磺酸根阴离子。

[0180] 在式 (II) 的 IR 染料之中，特别优选具有对称结构的染料。特别优选的染料的实例包括：

[0181] 氯化 2-[2-[2- 苯基磺酰基 -3-[2-(1,3- 二氢 -1,3,3- 三甲基 -2H- 吡啶 -2- 叉基)- 乙叉基]-1- 环己烯 -1- 基]- 乙烯基]-1,3,3- 三甲基 -3H- 吡啶鎓、

[0182] 氯化 2-[2-[2- 噻吩基 -3-[2-(1,3- 二氢 -1,3,3- 三甲基 -2H- 吡啶 -2- 叉基)- 乙叉基]-1- 环己烯 -1- 基]- 乙烯基]-1,3,3- 三甲基 -3H- 吡啶鎓、

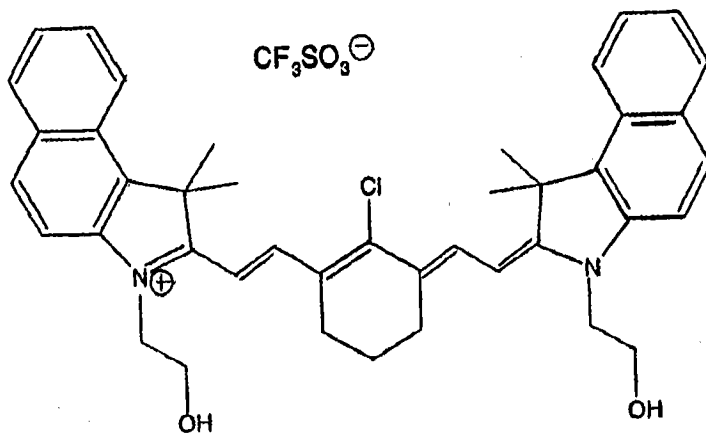
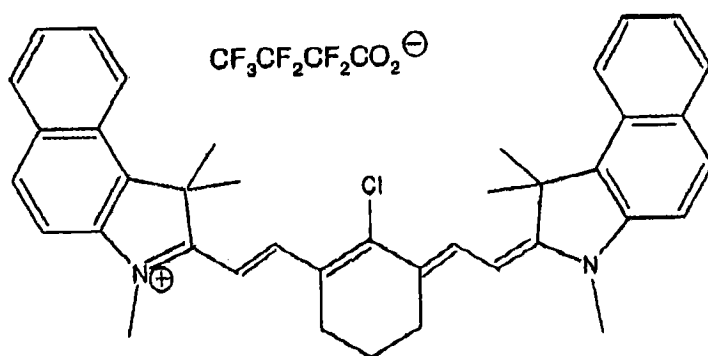
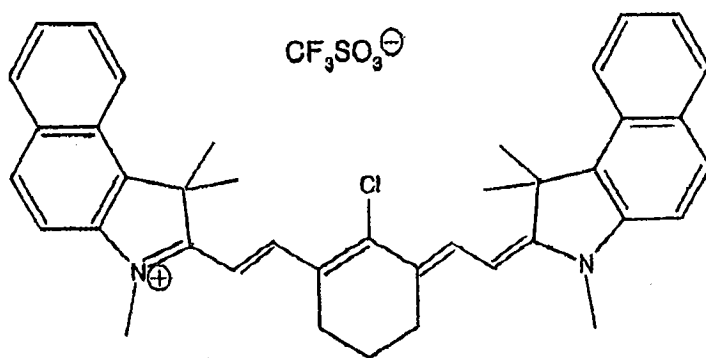
[0183] 甲苯磺酸 2-[2-[2- 噻吩基 -3-[2-(1,3- 二氢 -1,3,3- 三甲基 -2H- 吡啶 -2- 叉基)- 乙叉基]-1- 环戊烯 -1- 基]- 乙烯基]-1,3,3- 三甲基 -3H- 吡啶鎓、

[0184] 甲苯磺酸 2-[2-[2- 氯 -3-[2-(1,3- 二氢 -1,3,3- 三甲基 -2H- 苯并 [e]- 吡啶 -2- 叉基)- 乙叉基]-1- 环己烯 -1- 基]- 乙烯基]-1,3,3- 三甲基 -1H- 苯并 [e]- 吡啶鎓和

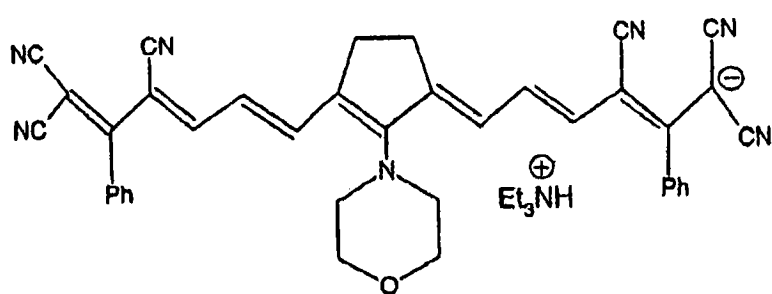
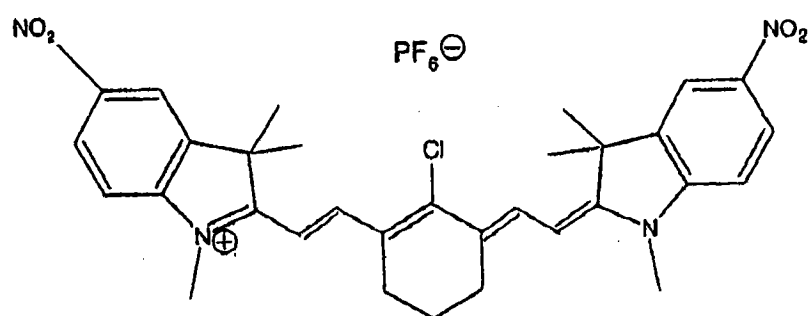
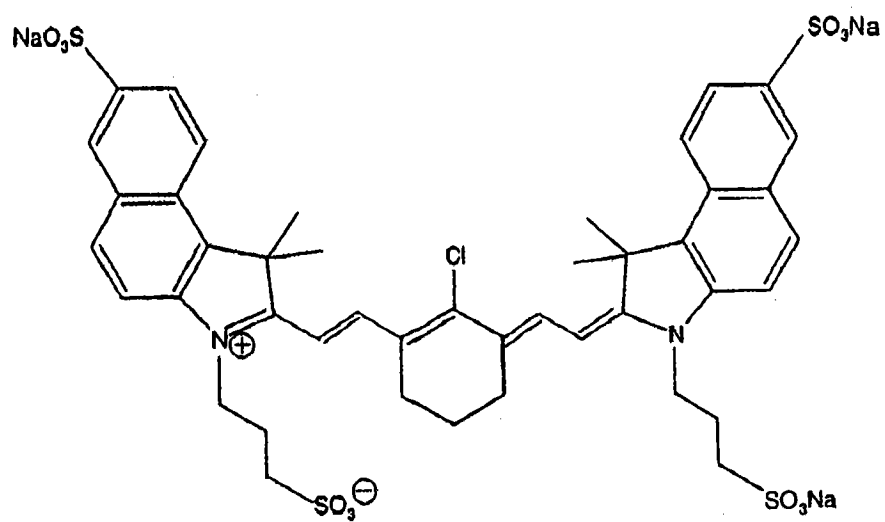
[0185] 甲苯磺酸 2-[2-[2- 氯 -3-[2- 乙基 -(3H- 苯并噻唑 -2- 叉基)- 乙叉基]-1- 环己烯 -1- 基]- 乙烯基]-3- 乙基 - 苯并噻唑鎓。

[0186] 以下化合物也为适于本发明的 IR 吸收剂：

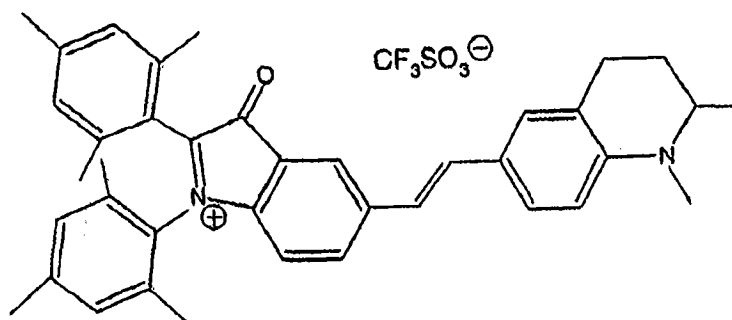
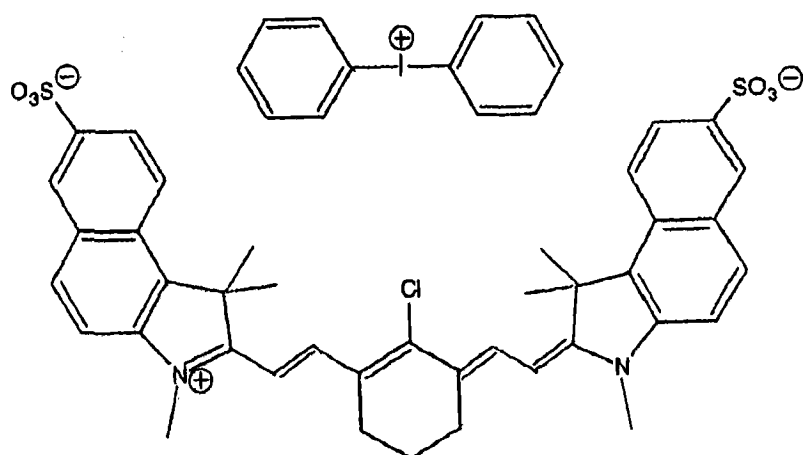
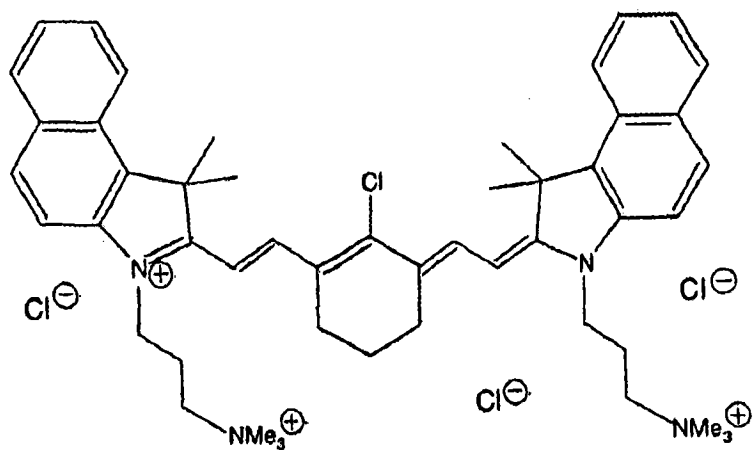
[0187]



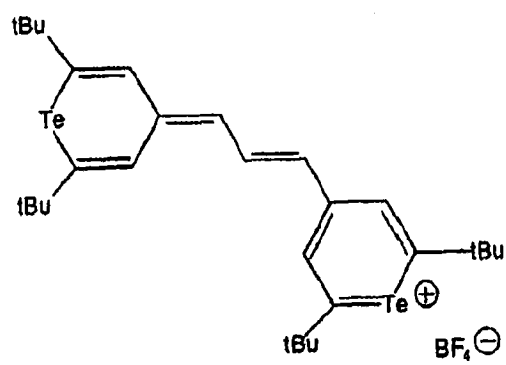
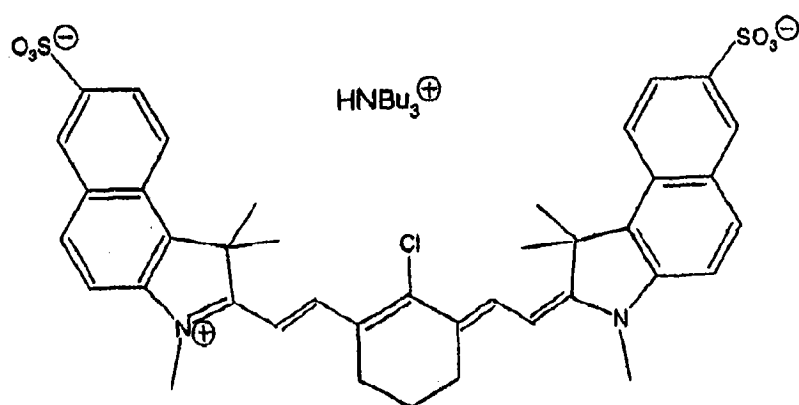
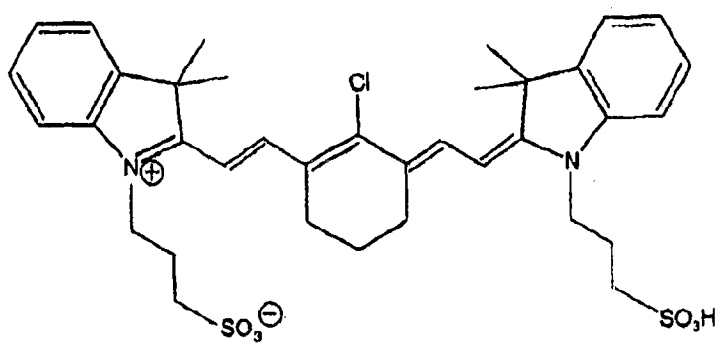
[0188]



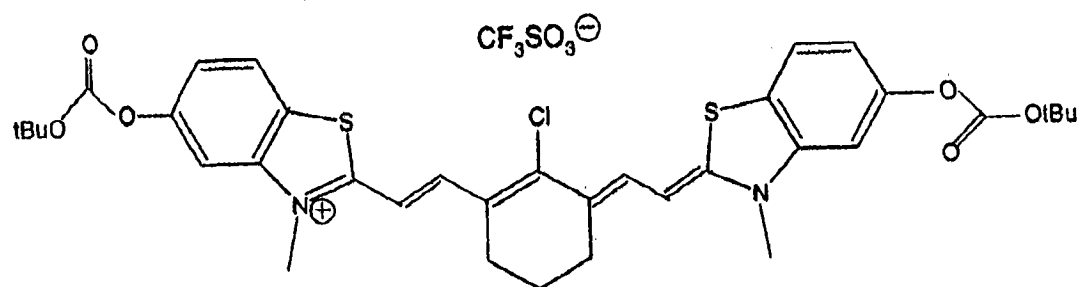
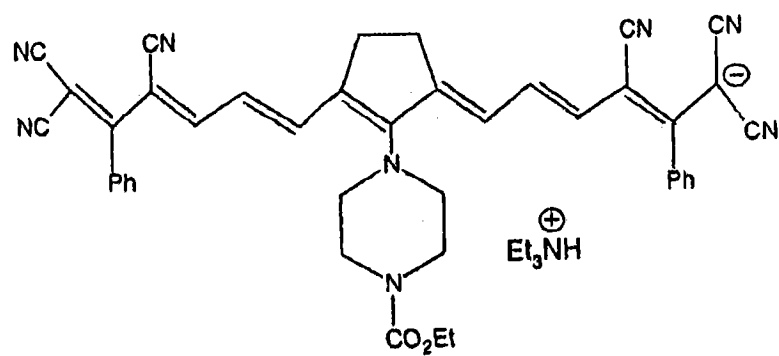
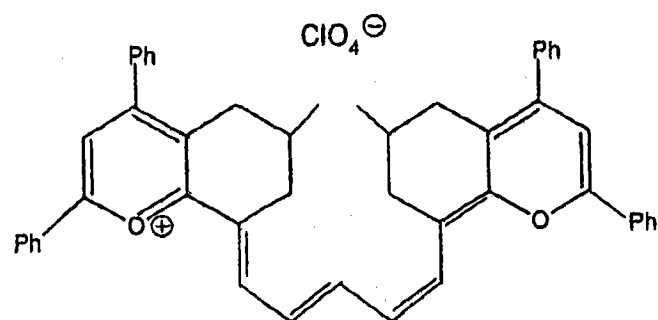
[0189]



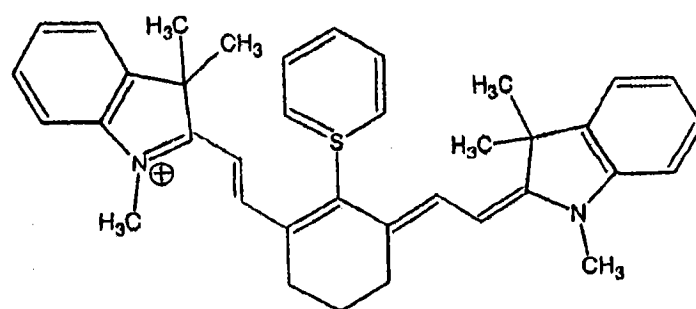
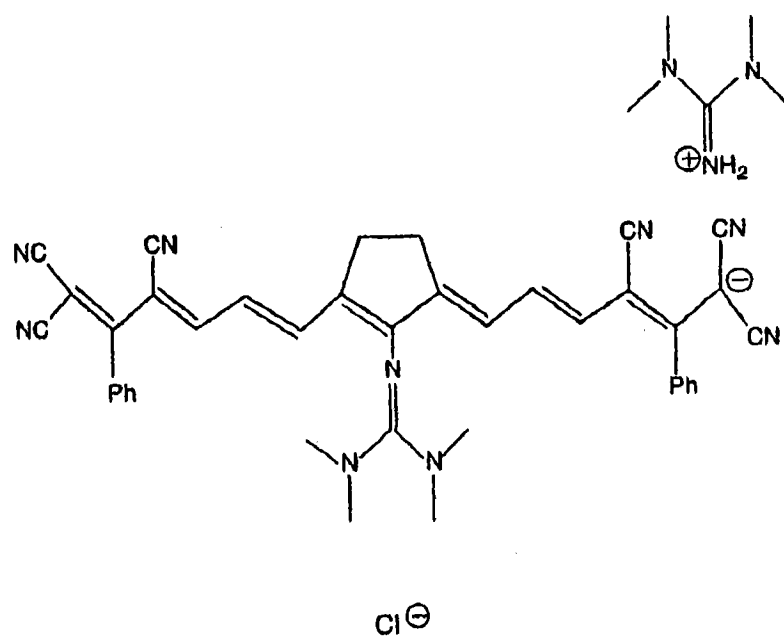
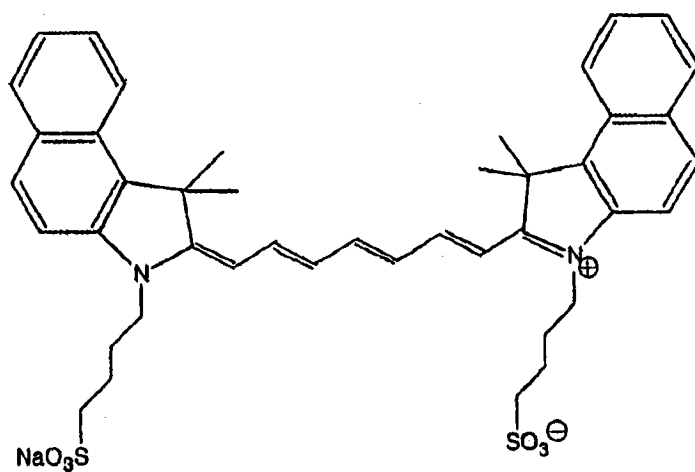
[0190]



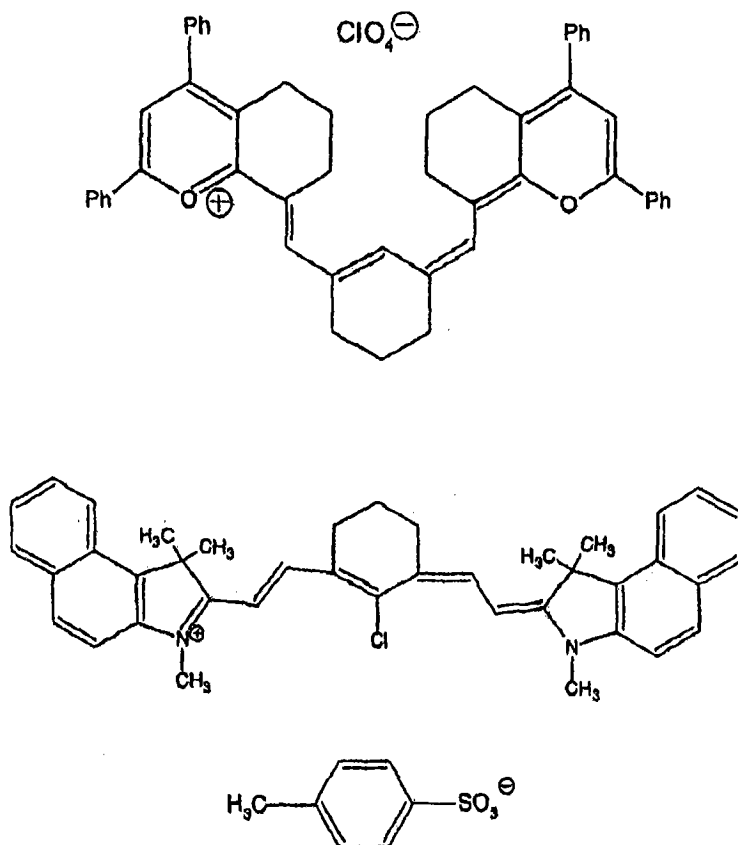
[0191]



[0192]



[0193]



[0194] 在本发明中,可使用一种敏化剂或两种或多种敏化剂的混合物。

[0195] 敏化剂与一种或多种共引发剂组合使用。另外,可使用光引发剂;然而,这并不优选。

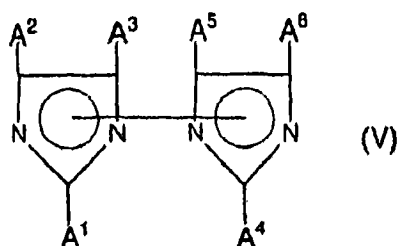
[0196] 一种或多种敏化剂的量不受特定限制;然而,如果存在敏化剂,则基于干层重量计算,它的量优选为 0.2-15%重量,特别优选为 0.5-10%重量。如果光引发剂和敏化剂都存在于涂层中,则基于干层重量计算,它们的总量优选为 0.5-30%重量,特别优选为 1-15%重量。

[0197] 本发明中提到的共引发剂为在照射时基本上不能吸收但与本发明中所用的辐射吸收敏化剂一起形成自由基的化合物。共引发剂例如选自鎗类化合物,例如其中鎗阳离子选自碘鎗(如三芳基碘鎗盐)、铊(如三芳基铊盐)、磷、氧亚砷鎗盐(oxy sulfoxonium)、氧铊(oxy sulfonium)、氧化铊(sulfoxonium)、铵、重氮鎗、~~左西~~、铷和 N-取代的 N-杂环鎗阳离子的化合物,其中 N 被任选被取代的烷基、烯基、炔基或芳基取代;N-芳基甘氨酸及其衍生物(例如 N-苯基甘氨酸);芳族磺酰卤;三卤甲基芳基砷;酰亚胺如 N-苯甲酰基-氧基邻苯酰亚胺;二氮杂磺酸盐;9,10-二氢化蒽衍生物;N-芳基、S-芳基或 O-芳基多元羧酸,它具有至少两个羧基,其中至少一个羧基与芳基单元的氮、氧或硫原子键合(例如苯胺二乙酸及其衍生物及 US-A-5,629,354 中所述的其他共引发剂);六芳基联咪唑;硫醇化合物(例如巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑和巯基三唑);具有 1-3 个 CX₃ 基团的 1,3,5-三嗪衍生物(其中每个 X 独立地选自氯或溴原子,优选为氯原子),如 2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三

嗪、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-双-三氯甲基-s-三嗪、2-(4-乙氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪和2-[4-(2-乙氧基乙基)-萘-1-基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪;脲醚和脲酯,如衍生自苯偶姻的脲醚和脲酯;金属茂(优选二茂钛,特别优选具有两个5元环二烯基(如环戊二烯基)和一个或两个具有至少一个邻氟原子且任选还有吡咯基的6元芳基的二茂钛),如双(环戊二烯基)-双-[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]合钛和二环戊二烯-双-2,4,6-三氟苯基合钛或锆);酰基膦氧化物、二酰基膦氧化物和过氧化物(例如EP-1035435A1中列为有机过氧化物型活化剂的那些物质)、 α -羟基苯乙酮或 α -氨基苯乙酮、酰基膦、酰基膦硫化物、羰基化合物如芳族酮或苯醌,例如二苯甲酮衍生物、米蚰酮、噻吨酮衍生物、蒽醌衍生物和茚酮衍生物。

[0198] 合适 2,2',4,4',5,5'-六芳基联咪唑(下文中简称为六芳基联咪唑)由下式(V)表示:

[0199]



[0200] 其中 A¹-A⁶ 为被取代或未被取代的 C₅-C₂₀ 芳基,它彼此相同或不同,在它们的环中,一个或多个碳原子可任选被选自 O、N 和 S 的杂原子取代。对于所述芳基的合适取代基为不抑制光诱导分解为三芳基咪唑自由基的取代基,例如卤原子(氟、氯、溴、碘)、-CN、C₁-C₆ 烷基(任选具有一个或多个选自卤原子、-CN 和 -OH 的取代基)、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷硫基、(C₁-C₆ 烷基)磺酰基。

[0201] 优选的芳基为被取代和未被取代的苯基、联苯基、萘基、吡啶基、呋喃基和噻吩基。特别优选被取代和未被取代的苯基,特别优选被卤素取代的苯基。

[0202] 实例包括:

[0203] 2,2'-双(溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0204] 2,2'-双(对羧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0205] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(对甲氧基苯基)联咪唑、

[0206] 2,2'-双(对氯苯基)-4,4',5,5'-四(对甲氧基苯基)联咪唑、

[0207] 2,2'-双(对氰基苯基)-4,4',5,5'-四(对甲氧基苯基)联咪唑、

[0208] 2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0209] 2,2'-双(2,4-二甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0210] 2,2'-双(邻乙氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0211] 2,2'-双(间氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0212] 2,2'-双(邻氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0213] 2,2'-双(对氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0214] 2,2'-双(邻己氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

[0215] 2,2'-双(邻己基苯基)-4,4',5,5'-四(对甲氧基苯基)联咪唑、

[0216] 2,2'-双(3,4-亚甲二氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、

- [0217] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(间甲氧基苯基)联咪唑、
- [0218] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四[间(β-苯氧基-乙氧基苯基)]联咪唑、
- [0219] 2,2' - 双(2,6-二氯苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0220] 2,2' - 双(邻甲氧基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0221] 2,2' - 双(对甲氧基苯基)-4,4' - 双(邻甲氧基苯基)-5,5' - 二苯基联咪唑、
- [0222] 2,2' - 双(邻硝基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0223] 2,2' - 双(对苯基磺酰基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0224] 2,2' - 双(对氨磺酰基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0225] 2,2' - 双(2,4,5-三甲基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0226] 2,2' - 二-4-联苯基-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0227] 2,2' - 二-1-萘基-4,4',5,5' - 四(对甲氧基苯基)联咪唑、
- [0228] 2,2' - 二-9-菲基-4,4',5,5' - 四(对甲氧基苯基)联咪唑、
- [0229] 2,2' - 二苯基-4,4',5,5' - 四-4-联苯基联咪唑、
- [0230] 2,2' - 二苯基-4,4',5,5' - 四-2,4-二甲苯基联咪唑、
- [0231] 2,2' - 二-3-吡啶基-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0232] 2,2' - 二-3-噻吩基-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0233] 2,2' - 二-邻甲苯基-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0234] 2,2' - 二-对甲苯基-4,4' - 二-邻甲苯基-5,5' - 二苯基联咪唑、
- [0235] 2,2' - 二-2,4-二甲苯基-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0236] 2,2',4,4',5,5' - 六(对苯硫基苯基)联咪唑、
- [0237] 2,2',4,4',5,5' - 六-1-萘基联咪唑、
- [0238] 2,2',4,4',5,5' - 六苯基联咪唑、
- [0239] 2,2' - 双(2-硝基-5-甲氧基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0240] 2,2' - 双(邻硝基苯基)-4,4',5,5' - 四(间甲氧基苯基)联咪唑和
- [0241] 2,2' - 双(2-氯-5-磺基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0242] 且特别优选：
- [0243] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、
- [0244] 2,2' - 双(邻氟苯基)-4,4',5,5' - 四(对氟苯基)联咪唑、
- [0245] 2,2' - 双(邻溴苯基)-4,4',5,5' - 四(对碘苯基)联咪唑、
- [0246] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(对氯萘基)联咪唑、
- [0247] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(对氯苯基)联咪唑、
- [0248] 2,2' - 双(邻溴苯基)-4,4',5,5' - 四(对氯-对甲氧基苯基)联咪唑、
- [0249] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(邻,对-二氯苯基)联咪唑、
- [0250] 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(邻,对-二溴苯基)联咪唑、
- [0251] 2,2' - 双(邻溴苯基)-4,4',5,5' - 四(邻,对-二氯苯基)联咪唑或
- [0252] 2,2' - 双(邻,对-二氯苯基)-4,4',5,5' - 四(邻,对-二氯苯基)联咪唑；
- [0253] 但本发明不限于这些化合物。
- [0254] 合适的六芳基联咪唑可根据已知方法制备(参见例如 US-A-3,445,232)。优选方

法为在碱溶液中使相应三芳基咪唑与铁(III)-六氰基高铁酸盐(II)氧化二聚。

[0255] 使用六芳基联咪唑异构体(或异构体的混合物)(例如 1,2'-、1,1'-、1,4'-、2,2'-、2,4'-和 4,4'-异构体)对本发明的目的没有影响,只要它具有光可离解性且在所述工艺中提供三芳基咪唑自由基即可。

[0256] 适用作为共引发剂的三卤甲基化合物能够形成自由基。优选三卤甲基-取代的三嗪和三氯甲基芳基砒。可提及以下实例(本发明不限于这些化合物):

[0257] 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪,

[0258] 2-(4-氯苯基)-4,6-双-(三氯甲基)-s-三嗪,

[0259] 2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪,

[0260] 2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪,

[0261] 2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪和

[0262] 三溴甲基苯基砒。

[0263] 当暴露于它们的吸收带中时,许多共引发剂也可用作光引发剂。因此,可得到例如在宽光谱范围内敏感的感光层,因为光引发剂或敏化剂覆盖长波长光谱范围(IR和/或可见区)且共引发剂覆盖短波长光谱范围(例如UV范围)。这种作用可在消费者想要用不同辐射源照射相同材料时有利。在这种情况下,共引发剂在上文对于IR或可见光范围给出的定义的意义上当真实的共引发剂,而对于UV范围它充当光引发剂。

[0264] 在本发明中,可使用一种共引发剂或共引发剂的混合物。

[0265] 一种或多种共引发剂的量不受特别限制,然而,基于干层重量计算,它的量优选为0.2-25%重量,特别优选为0.5-15%重量。

[0266] IR敏感涂层的合适敏化剂和共引发剂的其他实例还在W02004/041544、W02000/48836和DE 102004003143中提及。

[0267] 任选的组分

[0268] 除可自由基聚合的低聚物A之外,辐射敏感涂层还可包含其他C-C不饱和单体和/或包含至少一个C-C双键或三键的低聚物和/或聚合物。这类化合物为本领域技术人员所熟知且可在不受任何特定限制的情况下用于本发明。优选单体、低聚物或预聚物形式的具有一个或多个不饱和基团的丙烯酸和甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸和异巴豆酸、顺丁烯二酸和反丁烯二酸的酯。它们可以固体或液体形式存在,其中优选固体或高粘性形式。适合用作单体的化合物包括例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯和六甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯或四乙二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。合适的低聚物和/或预聚物为例如聚氨酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、环氧化物丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或不饱和聚酯树脂。

[0269] 除单体和/或低聚物之外,还可使用在主链或侧链上包含可自由基聚合C-C双键的聚合物。它的实例包括顺丁烯二酸酐-烯烃-共聚物和(甲基)-丙烯酸羟烷酯的反应产物;包含烯丙醇酯基的聚酯;聚合多元醇和异氰酸基(甲基)丙烯酸酯的反应产物;不饱和聚酯;(甲基)丙烯酸酯封端的聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺和聚醚。在这一点上,词头“(甲基)”表明可使用丙烯酸的衍生物和甲基丙

烯酸的衍生物。

[0270] 其他合适 C-C 不饱和可自由基聚合化合物例如描述在 EP-A-1176007 中。

[0271] 根据一个实施方案,辐射敏感涂层包含三羟基化合物的三(甲基)丙烯酸酯,如甘油三(甲基)丙烯酸酯;如果存在这类三(甲基)丙烯酸酯,则基于所用的所有(甲基)丙烯酸酯的总量计算,它的存在量优选为 2-20%重量。

[0272] 基于辐射敏感涂层的干层重量计算,不同于低聚物 A 的可自由基聚合单体、低聚物或聚合物的存在量优选为 0-40%重量;当使用单体/低聚物时,它们的存在量优选为 0-20%重量。

[0273] 本发明的辐射敏感涂层任选还可包含连接料或连接料的混合物。连接料优选选自聚乙烯醇缩醛、丙烯酸类聚合物和聚氨酯。连接料优选含有酸基,特别优选羧基。最优选丙烯酸类聚合物。具有酸基的连接料的酸值优选为 10-250mgKOH/g 聚合物。连接料在主链或侧链中可任选包含不饱和基团。这类不饱和键能够进行自由基光聚合反应或另外的光反应,如 2+2- 光环化加成。

[0274] 基于干层重量计算,连接料的存在量优选为 0-90%重量,特别优选为 10-60%重量。

[0275] 辐射敏感涂层任选还可包含少量热聚合抑制剂以避免在感光组合物的生产或储存期间烯属不饱和单体的不合需要的热聚合。热聚合抑制剂的合适实例包括例如氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基对甲酚、pyrrogallol、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4'-硫联(thio)-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和 N-亚硝基苯基羟基胺盐。基于干层重量计算,本发明感光组合物中聚合抑制剂的量优选为 0-5%重量,特别优选为 0.01-2%重量。这类热聚合抑制剂经常通过市售单体或低聚物引入辐射敏感涂层中,因此不再明确提及。

[0276] 此外,本发明的辐射敏感涂层可包含用于使所述层着色的染料或颜料。着色剂的实例包括例如酞花青颜料、偶氮颜料、碳黑和二氧化钛、乙基紫、结晶紫、偶氮染料、蒽醌染料和花青染料。基于干层重量计算,着色剂的量优选为 0-20%重量,特别优选为 0.5-10%重量。

[0277] 为了改进硬化层的物理性质,本发明的辐射敏感涂层还可包含其他添加剂,如增塑剂或无机填料。合适增塑剂包括例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双十二烷酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰基甘油和磷酸三甲酚酯。增塑剂的量不受特别限制,然而,基于干层重量计算,它的量优选为 0-10%重量,特别优选为 0.25-5%重量。

[0278] 辐射敏感涂层还可包含已知的链转移剂,如巯基化合物。基于干层重量计算,它们的使用量优选为 0-15%重量,特别优选为 0.5-5%重量。

[0279] 此外,辐射敏感涂层可包含隐色染料(leuco dye),如隐色结晶紫和隐色孔雀绿。基于干层重量计算,它们的存在量优选为 0-10%重量,特别优选为 0.5-5%重量。

[0280] 另外,辐射敏感涂层可包含表面活性剂。合适的表面活性剂包括含硅氧烷的聚合物、含氟聚合物和具有环氧乙烷和/或环氧丙烷基团的聚合物。基于干层重量计算,它们的存在量优选为 0-10%重量,特别优选为 0.2-5%重量。

[0281] 辐射敏感涂层的其他任选组分有无机填料,如 Al_2O_3 和 SiO_2 。基于干层重量计算,

它们的存在量优选为 0-20% 重量, 特别优选为 0.1-5% 重量。

[0282] 辐射敏感元件

[0283] 根据本发明的辐射敏感元件可例如为印版前体(特别为平版印刷印版前体)、集成电路板或光掩模。

[0284] 底材

[0285] 在印版前体(printing form precursor)的生产中, 尺寸稳定的板或箔片形材料优选用作底材。优选使用尺寸稳定的板或箔片形材料, 它已被用作印刷品的底材。这类底材的实例包括纸张; 涂覆有塑料材料(如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯)的纸张; 金属板或箔片, 如铝(包括铝合金)、锌和铜板; 例如由二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚乙酸乙烯酯制成的塑料薄膜; 和由纸张或塑料薄膜和以上提及的金属之一制成的层压材料(如铝和聚酯或聚碳酸酯的层压板)或已通过气相沉积金属化的纸张/塑料薄膜。在这些底材之中, 特别优选铝板或箔片, 因为它表现出显著程度的尺寸稳定性、廉价并且还表现出对涂层的优良粘着性。此外, 可使用复合薄膜, 其中铝箔已层压到聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。

[0286] 优选使金属底材(特别为铝底材)经受至少一种选自糙化(例如以干燥态刷涂或刷涂磨料悬浮体或电化学糙化, 例如通过盐酸电解质进行)、阳极化和亲水化的处理。

[0287] 为了改进已糙化且任选在硫酸或磷酸中阳极化的金属底材表面的亲水性质, 可用硅酸钠、氟化钙锆、聚乙烯基膦酸或磷酸的水溶液对金属底材进行后处理。在本发明的范围内, 术语“底材”还包含任选经预处理而例如在其表面上表现出亲水层的底材。

[0288] 以上底材预处理的细节为本领域技术人员所知。

[0289] 制备

[0290] 对于制备辐射敏感元件来说, 将本发明的辐射敏感组合物通过常见涂覆方法(例如旋涂、喷涂、浸涂、通过刮片涂覆)施用到底材表面上。还可施用辐射敏感组合物到底材的两侧; 然而, 对于本发明的元件来说, 优选仅将辐射敏感涂料施用到底材一侧。

[0291] 通常, 辐射敏感组合物是由有机溶剂或溶剂混合物施用。

[0292] 合适的溶剂包括低级醇(例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇)、二醇醚衍生物(例如乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚)、酮(例如二丙酮醇、乙酰基丙酮、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮)、酯(例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丙酯和乙酸丁酯)、芳族化合物(例如甲苯和二甲苯)、环己烷、3-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、 γ -丁内酯和偶极非质子溶剂(例如 THF、二甲亚砜、二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮)及其混合物。待施用的辐射敏感混合物的固含量取决于所用的涂覆方法且优选为 1-50% 重量。

[0293] 辐射敏感层的干层重量优选为 $0.5-4\text{g/m}^2$, 更优选为 $0.8-3\text{g/m}^2$ 。

[0294] 任选的覆盖层

[0295] 将水溶性不透氧覆盖层另外施用到辐射敏感层上可能是有利的; 覆盖层可大大降低或甚至完全防止氧对辐射敏感层的破坏作用。它还保护辐射敏感层不受机械损伤。适于

这类覆盖层的聚合物尤其包括聚乙烯醇、聚乙烯醇 / 聚乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮 / 聚乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯基甲基醚、顺丁烯二酸酐与如甲基乙烯基醚的共聚单体的开环共聚物、聚丙烯酸、纤维素醚和明胶；优选聚乙烯醇。覆盖层的层重例如可为 $0.1\text{--}6\text{g/m}^2$ ，优选为 $0.5\text{--}4\text{g/m}^2$ 。然而，即使没有覆盖层，根据本发明的印版前体也表现出优良性质。覆盖层还可包含消光剂（即粒径为 $2\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 的有机或无机颗粒），它便于接触暴露期间薄膜的平面布局。为了改进覆盖层与辐射敏感层的粘着，覆盖层可包含增粘剂，如聚（乙烯基咪唑）。关于合适覆盖层的更多细节可自 WO 99/06890 推断。

[0296] 成像

[0297] 如果敏化剂吸收 UV/VIS 辐射，则因此制成的辐射敏感元件以本领域技术人员已知的方式用波长 $250\text{--}750\text{nm}$ 的 UV/VIS 辐射按图像暴露。为此目的，可使用常用灯，如碳弧灯、汞灯、氙气灯和金属卤素灯；或激光器或激光二极管。发射约 405nm 范围（例如 $405\pm 10\text{nm}$ ）的 UV 辐射的 UV 激光二极管、在可见区（ 488nm 或 514nm ）发射的氩离子激光器和在约 532nm 发射的倍频 fd:Nd:YAG 激光器作为辐射源备受关注。

[0298] 如果敏化剂吸收 IR 辐射（即显著吸收波长范围为大于 $750\text{--}1,200\text{nm}$ 的辐射）且优选在它此范围的吸收光谱中表现出最大吸收，则可用 IR 辐射源进行按图像暴露。合适的辐射源例如为在 $650\text{--}1,300\text{nm}$ 范围内、优选在 $750\text{--}1,120\text{nm}$ 范围内发射的半导体激光器或激光二极管，例如 Nd:YAG 激光器（ $1,064\text{nm}$ ）；在 $790\text{--}990\text{nm}$ 之间发射的激光二极管；和 Ti:蓝宝石 激光器。激光照射可通过计算机进行数字化控制，即，它可开启或关闭，因此可通过在计算机内储存数字化信息进行印版的按图像暴露；因此，可得到所谓的计算机直接制版（ctp）印版。可使用本领域技术人员已知的装有 IR 激光器的任何图像输出机。

[0299] 在显影期间，可使暴露区域保留在底材上，而除去非暴露区域。非暴露区域用显影剂的碱性水溶液移除或在印刷机上用印刷油墨和 / 或润版溶液移除。本领域技术人员可通过进行一些简单的测试容易地确定使给定印版前体（即辐射敏感涂层的某种组合物）显影的最佳途径。

[0300] 为此目的，可使用可购得的显影剂和显影剂混合物，它们的 pH 值通常为 $8\text{--}14$ ，优选为 $10\text{--}14$ 。

[0301] 此外通过使印刷层经受热处理（称为“烘烤”）和 / 或整体暴露（例如暴露于紫外光）有利地增加印刷层的机械强度。为此目的，在处理之前，将已成像印版用保护非图像区域以使热处理不引起这些区域接受油墨的溶液处理。适于此目的的溶液例如描述于 US-A-4,355,096 中。烘烤通常发生在 $150\text{--}250^\circ\text{C}$ 的温度下。然而，即使没有经受热处理 / 整体暴露，由根据本发明的印版前体制备的印版也表现出优良的性质。当进行烘烤和整体暴露时，这两个处理步骤可同时或相继进行。

[0302] 根据本发明的平版印刷印版前体的特征在于高度的光敏感性以及良好的储存稳定性；显影后的印版表现出优良的耐磨性，这可印制大量副本。此外，避免在显影期间在显影剂槽中形成残渣。

[0303] 在本发明的范围内，术语“辐射敏感元件”还包含底材的两侧都包括辐射敏感涂层（和任选的不透氧覆盖层）的元件。然而，优选在一侧有涂层。

[0304] 将在以下实例中更详细地说明本发明。

[0305] 实施例

[0306] 下文中使用的缩写解释如下：

[0307] Desmodur® 100 式 (I) 的三官能异氰酸酯, 其中 $X_1 = X_2 = X_3 = 1,6\text{-}$ 亚己基, 自拜耳公司 (Bayer) 购得,

[0308] HMDI 二异氰酸 1,6- 亚己基酯

[0309] GMMA 甘油单甲基丙烯酸酯

[0310] GDMA 甘油 -1,3- 二甲基丙烯酸酯

[0311] HEMA 甲基丙烯酸 (2- 羟基乙酯)

[0312] PPGMA 聚丙二醇甲基丙烯酸酯

[0313] PEGMA 聚乙二醇甲基丙烯酸酯

[0314] HEPi 2-(2- 羟基乙基)- 哌啶

[0315] HEA 丙烯酸 (2- 羟基乙酯)

[0316] PETA 季戊四醇三丙烯酸酯

[0317] DEMA 二乙二醇甲基丙烯酸酯

[0318] PC1 199 得自 Polygon 公司的乙氧基化 / 丙氧基化 $C_{10}\text{-}C_{12}$ 醇

[0319] Rewopol® NLS28 十二烷基硫酸钠

[0320] Texapon® 842 辛基硫酸钠

[0321] Nekal® Paste 甲基萘磺酸钠

[0322] Dowanol PM 丙二醇单甲醚

[0323] 低聚物 1-6 和比较低聚物 1-12 的制备

[0324] 在 40℃ 下将相应的异氰酸酯、二月桂酸二丁锡催化剂和稳定剂 2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚溶解于甲基乙基酮; 选择甲基乙基酮的量以使得非挥发性组分的最终浓度为约 30% 重量。随后, 加入异氰酸酯的反应搭配物, 以使温度不超出 42℃。搅拌 2 小时后, 使温度增加到 60℃ 且另外保持 2 小时。通过红外光谱监测反应; 最后仍存在的异氰酸酯用合适量的甲醇猝灭。随后用 GPC 证实低聚物 m1-m6 和比较低聚物 cm1-cm12 的形成。

[0325] 原料化合物、它们的量、反应混合物的固含量以及通过 GPC 测定的所得产物的分子量见表 1。

[0326] 表 1

[0327]

低聚物	异氰酸酯 ⁽¹⁾	反应搭配物 ⁽¹⁾	分子量(GPC)	固含量%
m1	Desmodur [®] 100(1)	GDMA (1.64) GMMA (0.314) PPGMA(1.31)	5600	29.2
m2	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1.091) GMMA (0.509) PPGMA(1.31)	6100	28.9
m3	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1.64) GMMA (0.314) PEGMA(1.31)	4900	29.4
m4	Desmodur [®] 100(1)	GDMA (1.091) GMMA (0.509) PEGMA(1.31)	6800	29.1
m5	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1.49) GMMA (0.314) HEMA (0.148) PPGMA(1.31)	5100	28.7
m6	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (0.836) GMMA (0.509) HEMA (0.254) PPGMA(1.31)	5200	29.0
cm1	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (2) PPGMA (1)	3400	29.2
cm2	HMDI (2)	HEMA (2) HEPi (1)	未测	29.5
cm3	Desmodur [®] 100 (1)	HEA(1.5) PETA(1.5)	未测	29.2

[0328]

cm4	Desmodur® 100 (1)	GDMA (3)	未测	28.8
cm5	Desmodur® 100 (1)	GDMA (1.5) HEMA (1.5)	未测	29.5
cm6	Desmodur® 100 (1)	GDMA (2.25) HEMA (0.75)	未测	31.3
cm7	Desmodur® 100 (1)	GDMA (0.75) HEMA (2.25)	未测	36.9
cm8	Desmodur® 100 (1)	HEMA (3)	未测	27.9
cm9	HMDI (1)	GDMA (2)	未测	30.0
cm10	Desmodur® 100 (1)	PPGMA (3)	未测	27.4
cm11	Desmodur® 100 (1)	PEGMA (3)	未测	26.8
cm12	Desmodur® 100 (1)	GDMA (2) DEMA (1)	未测	28.9

[0329] ⁽¹⁾ 括号中的数字表示摩尔比。

[0330] 实施例 1-10 和比较实施例 1-21

[0331] 用聚乙烯基膦酸 (PVPA) 水溶液对电化学糙化并阳极化的铝箔进行处理。将如此预处理的底材用如经过滤的表 2 或 3 所示溶液涂覆,随后在 90℃下干燥 4 分钟。在所有情况下,感光聚合物层的干层重量为约 1.7g/m²。

[0332] 表 2 (对 405nm 辐射敏感的组合物)

[0333]

36ml	丙二醇单甲醚 (Dowanol PM)
24ml	甲醇
29ml	甲基乙基酮
6.48g	甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸的共聚物,溶于丙二醇单甲醚中 (固含量 27.9% 重量), 酸值 :85
1.12g	丙二醇单甲醚分散体,包含 7.25%重量铜酞菁和 7.25%重量聚乙烯醇缩乙醛连接料,所述连接料包含 39.9%摩尔乙烯醇、1.2%摩尔乙酸乙烯酯、15.4%摩尔来源于乙醛的缩醛基、36.1%摩尔来源于丁醛的缩醛基和 7.4%摩尔来源于 4-甲酰基苯甲酸的缩醛基 (于 Dowanol PM 中的 27%溶液)
0.08g	Kayamer PM-2 (1 摩尔膦酸与 1.5 摩尔甲基丙烯酸羟乙酯的酯)
10.98g	低聚物 (见表 1)

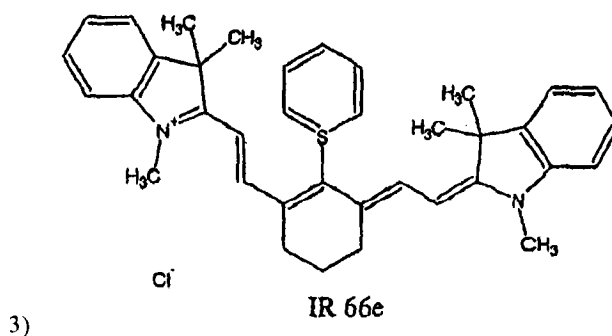
0.6g	乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯
1.12g	2- 苯基 -4- (2- 氯苯基) -5- (4- 二乙基氨基苯基) - 噁唑
0.273g	2,2- 双 (2- 氯苯基) -4,5,4',5' - 四苯基 -2' H-[1,2'] 联咪唑
0.497g	巯基 -3- 三唑

[0334] 表 3 (对 810-830nm 辐射敏感的组合物)

[0335]

4.26g	连接料 1 :通过使 470 重量份苯乙烯、336 重量份甲基丙烯酸甲酯和 193 重量份甲基丙烯酸聚合制备的三元共聚物,于丙二醇单甲醚中的 30% 溶液
1.26g	连接料 2 :Ioncryn1 (得自 SC Johnson & Son Inc. , USA 的丙烯酸类树脂)
9g	低聚物 (见表 1)
0.10g	N- 苯基亚氨基二乙酸
0.30g	2- (4- 甲氧基苯基) -4,6- 三氯甲基 -1,3,5- 三嗪
0.075g	得自巴斯夫 (BASF) 的 Basonyl Violet 610
0.021g	磷酸 (85%)
0.09g	得自 FEW Chemicals GmbH(Wolfen) 的 IR 染料 66e ³⁾
0.33g	5- (4- 乙烯基苯基) 巯基 -1,3,4- 噻二唑 -2- 硫醇
30ml	丙二醇单甲醚
3ml	丙酮

[0336]



[0337] 通过施用聚 (乙烯醇) (Celvol 203, 自 Airproducts 购得 ; 水解度 :88%) 的水溶液在所得样品上涂覆覆盖层。在 90℃ 下干燥 4 分钟后, 得到覆盖层的干层重量为约 2.5g/m² 的印版前体。

[0338] 将用对 405nm 辐射敏感的表 2 组合物制备的印版用得自 Lithotech 的图像照排机 (image-setter) Andromeda (30mW, 405nm 紫外激光二极管) (UGRA/FOGRA Postscript strip, 2.0 版 ERS 用于此目的) 按图像暴露, 随后立即在烘箱中在 90℃ 下加热 2 分钟。随后将印版用表 4 的显影剂 D1 显影。

[0339] 将用表 3 的组合物制备的印版用得自 Creo 的图像照排机 Trendsetter 3244 (40-90mJ/cm², 830nm 激光二极管) 按图像暴露且使用 UGRA/FOGRA Postscript test strip, 2.0 版 EPS (它含有用于评估副本质量的不同元件)。暴露后立即将印版在烘箱中在 90℃ 下加热 2 分钟。随后使用表 4 的显影剂 D2 进行显影。

[0340] 对于所有暴露并随后加热的印版, 首先用水移除覆盖层, 随后将各种各种显影剂分配在印版上。停留 30 秒之后, 再用擦墨垫摩擦印版 30 秒, 随后将整个印版用水漂洗。这种处理之后, 暴露的部分保留在印版上。为了评定印版的光敏感性, 将印版在湿润状况下用印刷油墨黑化。

[0341] 表 4

[0342]	显影剂 D1	水	94.84%重量
		KOH (45%重量溶液)	0.169%重量
		PC1199	4.992%重量
	显影剂 D2	水	91.9%重量
		REWOPOL® NLS 28 ²⁾	3.4%重量
		2-苯氧基乙醇	1.8%重量
		二乙醇胺	1.1%重量
		TEXAPON® 842	1.0%重量
		NEKAL® 糊膏	0.6%重量
		4-甲苯磺酸	0.2%重量

[0343] 对于制备平版印刷印版来说, 将印刷层施用到铝箔上, 如上所述经暴露、加热、显影, 并用水漂洗之后, 将显影的印版用 0.5% 磷酸和 6% 阿拉伯胶的水溶液摩擦。将如此制备的印版装载在片材进料胶印机中且用于用磨蚀性印刷油墨 (自 Sun Chemical 购得的 Offset S7184, 含有 10% 碳酸钾) 印刷。检查背景区域 (background area) 可能的油墨接受性。进行以下测试以确定低聚物 (I) 如何影响平版印刷印版的性质。

[0344] 可显影性

[0345] 将未暴露的 5cm×30cm 印板条带在 90℃ 的烘箱中加热 2 分钟, 洗掉覆盖层且将条带干燥。随后将条带逐渐浸入各种显影剂中, 以使每 5 秒有 4cm 浸入显影剂槽。在 50 秒的总停留时间之后, 将条带自显影剂槽中移出且按完全移除涂层所需的时间确定显影时间。结果可见表 5 和 6。

[0346] 光敏感性

[0347] (1) 对 405nm 辐射敏感的印版:

[0348] 敏感性通过用上文对这类印版所提及的暴露装置整体暴露来测定。敏感性定义为获得两级 UGRA 灰度所需的能量。检查新印版和老化印版 (在 90℃ 下热老化 1 小时)。结果可见表 5。

[0349] (2) 对 830nm 辐射敏感的印版：

[0350] 敏感性通过用上文对这类印版所提及的暴露装置使用不同能量值来测定。某一印版的敏感性定义为得到 UGRA/FOGRA Postscriptstrip 2.0 版 ERS 的所有微元件的清晰图像所需的能量。检查新印版和老化印版（在 60℃ 下热老化 16 小时）。结果可见表 6。

[0351] 显影剂槽中残渣的形成

[0352] 为了评价残渣形成，使用以下方法。

[0353] 在得自 Glunz & Jensen 的 Raptor Polymer HW 型显影机中装入不同显影剂（见表 4），Raptor Polymer HW 型显影机可用于预加热印版（在印版背侧测得的温度为 110℃），用自来水洗去覆盖层，借助于两个刷子在 20℃ 下使印版显影 20 秒，用自来水漂洗且用得自 Kodak Polychrome Graphics 的上胶溶液 850S 使印版上胶。各印版用 5% 筛网（screen）暴露，之后使它在上述显影机中显影。在每升显影剂使 45m² 的某一印版显影之后，显影剂槽变空。随后检查显影机的显影剂槽的残留残渣；如果适用，则随后评估残渣的可移除性。使用以下评价级别：

[0354] (A) 无或有极少残渣形成，

[0355] (B) 有残渣形成，残渣可通过用自来水漂洗容易地移除，

[0356] (C) 有残渣形成，残渣仅可在用自来水长时间漂洗后移除，

[0357] (D) 有残渣形成，残渣不能通过用自来水漂洗移除，而需要使用清洁剂二丙二醇醚单甲醚。

[0358] 结果可见表 5 和 6。

[0359] 网点消失 (Dot loss)

[0360] 术语“网点消失”描述线性化印版在印刷期间色调值 (TV) 的变化。线性化是指自预先确定的设定色调值 (STV) 的偏差通过 RIP 软件 (RIP = 光栅图像处理器) 补偿。可得到的测量值为印版上印刷前的色调值 (TVB) 和印刷后的色调值 (TVA)。为了确定网点消失，测量印刷前线性化色调值 (TVB)。本发明中描述的线性化并显影的印版在印刷机中用于 10,000 次印刷，清洁且随后再次对其进行色调值检查，它表示为印刷后色调值 (TVA)。随后使用等式 1 对所有预先确定的设定色调值 (STV) 进行积分来计算网点消失。

[0361]

$$(1) \quad \text{网点消失} = \int_0^{100} [TVB - STV] dSTV - \int_0^{100} [TVA - STV] dSTV$$

[0362] 理想的情况是，网点消失理论地应趋近为零。换句话说：色调值损失越低，印版越好。

[0363] 将比较实施例 1 和 11 的印版（即，在以不同色调值印刷期间具有相当大网点消失的印版）用作参照物。相对网点消失使用以下等式 (2) 计算：

[0364]

$$(2) \quad \text{相对网点消失} = \frac{\text{网点消失(样品)}}{\text{网点消失(参照物)}} \cdot 100\%$$

[0365] 结果可见表 5 和 6。

[0366] 印刷运转周期

[0367] 可得到的印刷运转周期的标准确定为用肉眼可观察到印版的图像区域被磨损时

的时间点。

[0368] 粘性

[0369] 粘性为可在感光聚合物印版中出现的另一问题。因为在生产期间印辊与感光聚合物表面相接触,所以难以大规模制成这类印版。因此保持粘性尽可能低为明智的。粘性通过首先用先前去油污的拇指在印版上按压,随后再次用覆有实验室胶乳手套的拇指按压来检查。

[0370] 使用以下评价级别:

[0371] (1) 优良;在用或不用手套的情况下均未观察到粘性;

[0372] (2) 良好,在用手套的情况下发现有轻微粘性,在用裸拇指的情况下指发现无粘性;

[0373] (3) 可接受;在用和不用手套的情况下均有轻微粘性;

[0374] (4) 不可接受;在用手套的情况下有相当大的粘性,在不用手套的情况下无或仅有轻微粘性;

[0375] (5) 不可接受;在用和不用手套的情况下均有相当大的粘性。

[0376] 结果可得自表 5 和 6。

[0377] 比较结果表明使用本发明的低聚物 m1-m6 即使在高负载量的情况下也仅导致可忽略的残渣形成;此外,与使用比较单体 cm1-cm11 相比较,发现有改进的可显影性、改进的热稳定性和更高程度的敏感性。在印刷期间得到的印刷运转周期不受单体 m1-m6 影响。

[0378]

表 5(对 405nm 辐射敏感的印版)

实施例	低聚物	可显影性 (s)	新印版的敏感性 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	经热处理的印版的敏感性 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残渣形成	胶粘性	100,000 副本后的网,点消失 %	印刷运转周期
1	m1	5	35	35	A	1	55	>100,000
2	m2	5	40	45	A	1	60	>100,000
3	m3	5	30	35	A	2	55	>100,000
4	m4	5	40	40	A	2	70	>100,000
比较 1	cm1	8	35	40	B	2	65	>100,000
比较 2	cm2	20	65	95	D	2	100	>100,000
比较 3	cm3	16	60	95	C	2	90	>100,000
比较 4	cm4	16	75	105	D	3	95	>100,000
比较 5	cm8	24	65	105	D	4	120	在 80,000 时磨损
比较 6	cm9	24	110	120	C	2	115	在 70,000 时磨损
比较 7	cm10	4	未得到图像	未得到图像	B	2	150	—
比较 8	cm11	4	未得到图像	未得到图像	B	2	180	—
比较 9	cm12	4	60	85	D	3	110	>100,000

[0379]

表 6(对 810-860nm 辐射敏感的印版)

实施例	低聚物/ 单体	可显影性 (s)	新印版的敏 感性(mJ/cm ²)	经受热处理的 印版的敏感性 (mJ/cm ²)	残渣形成	胶粘性	100,000 副本后的 网点消失 %	印刷运转周期
5	m1	5	45	50	A	2	20	>100,000
6	m2	5	50	60	A	2	35	>100,000
7	m3	5	60	65	A	2	28	>100,000
8	m4	5	53	58	A	2	38	>100,000
9	m5	5	48	55	A	2	32	>100,000
10	m6	5	52	57	A	2	27	>100,000
比较 10	cm1	8	45	50	B	2	30	>100,000
比较 11	cm2	16	75	95	D	2	100	>100,000
比较 12	cm3	16	45	80	C	2	110	>100,000
比较 13	cm4	20	40	85	C	3	120	>100,000
比较 14	cm5	20	55	75	C	3	120	>100,000
比较 15	cm6	16	60	90	C	3	110	>100,000
比较 16	cm7	16	65	95	C	3	130	>100,000
比较 17	cm8	20	40	90	D	4	70	>100,000
比较 18	cm9	20	65	95	D	3	120	>100,000
比较 19	cm10	20	180	190	B	2	170	在 40,000 时磨损
比较 20	cm11	20	190	190	B	2	190	在 40,000 时磨损
比较 21	cm12	12	55	75	C	3	20	>100,000